

博士論文

希薄アルカリ水溶液現像型ソルダーレジスト
組成物の開発

Development of Solder Resist Compositions Developable
with a Dilute Aqueous Alkaline Solution

国立大学法人 横浜国立大学大学院

工学府

稲垣昇司

Shoji Inagaki

2015 年 9 月

目 次

第一章 序論

1.1	プリント配線板とソルダーレジストの技術動向.....	2
1.1.1	ソルダーレジストの歴史.....	3
1.2	ソルダーレジストの形成方法と種類.....	8
1.2.1	レジストパターン形成方法.....	8
1.2.2	熱硬化型ソルダーレジスト.....	9
1.2.3	紫外線硬化型ソルダーレジスト.....	10
1.2.4	現像型ソルダーレジスト.....	11
1.2.5	ドライフィルム型ソルダーレジスト.....	13
1.3	現像型ソルダーレジストのに要求される諸特性と課題.....	14
1.4	本研究の目的と構成.....	16
1.5	参考文献.....	19

第二章 非接触露光型ソルダーレジストインキの開発と特性評価

2.1	緒言.....	21
2.2	構成材料の検討.....	21
2.2.1	光重合開始剤の検討.....	21
2.2.2	アルカリ可溶樹脂の合成.....	27
2.2.3	反応性希釈剤の検討.....	35
2.2.4	フィラー、消泡剤の検討.....	38
2.3	ソルダーレジスト評価膜の作製.....	39
2.3.1	ソルダーレジストインキの作製方法.....	39
2.3.2	ソルダーレジスト塗膜の作製方法.....	40
2.4	ソルダーレジスト塗膜の物性評価.....	40
2.4.1	試験結果および考察.....	41
2.4.2	電機特性の確認.....	42
2.4.3	解像性の確認.....	44
2.5	結言.....	45
2.6	参考文献.....	46

第三章 接触露光方式ソルダーレジストインキの開発と特性評価

3.1 緒言.....	48
3.2 紫外線硬化型樹脂の合成.....	49
3.3 アルカリ可溶感光性レジストの試作.....	56
3.4 硬化膜の物性評価.....	56
3.4.1 一般諸特性評価.....	56
3.4.2 熱分析.....	59
3.5 結言.....	61
3.6 参考文献.....	61

第四章 接触露光方式ソルダーレジストのプリント配線基板への適用

4.1 緒言.....	63
4.2 プリント基板作製条件の検討.....	63
4.3 アルカリ現像液廃液の処理方法の検討.....	68
4.4 難燃化とハロゲンフリー、はんだ耐熱性の検討.....	69
4.5 はんだ耐熱性に及ぼすフラックスの活性剤の影響調査.....	74
4.6 薄膜材料の誘電特性評価.....	75
4.7 結言.....	84
4.8 参考文献.....	85

第五章 接触露光方式ソルダーレジストインキの高機能化の検討

5.1 緒言.....	87
5.2 スチレンマレイミド樹脂による高機能化.....	88
5.3 有機・無機シリコンハイブリッドによる高機能化.....	95
5.4 オキサゾリン化合物の混合による高機能化.....	107
5.5 結言.....	109
5.6 参考文献.....	109

第六章 総括及び今後の展望

6.1 総括.....	111
6.2 本技術の今後の展望.....	113

研究業績.....	114
-----------	-----

謝辞.....	116
---------	-----

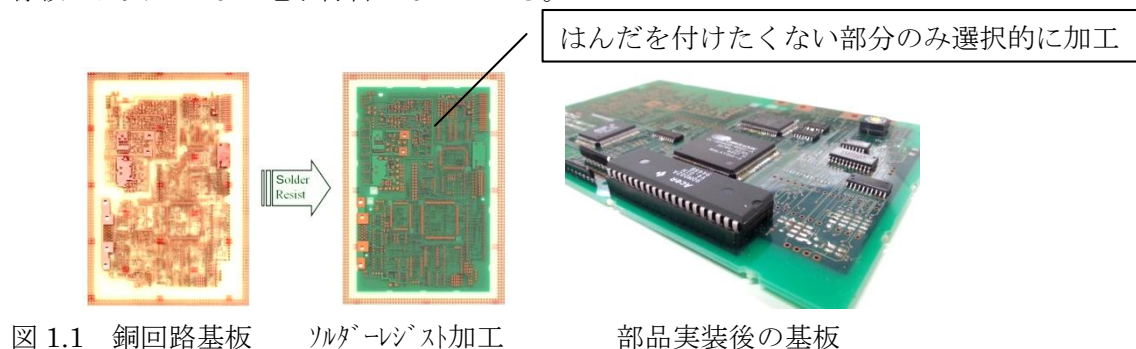
用語説明.....	117
-----------	-----

第一章 序論

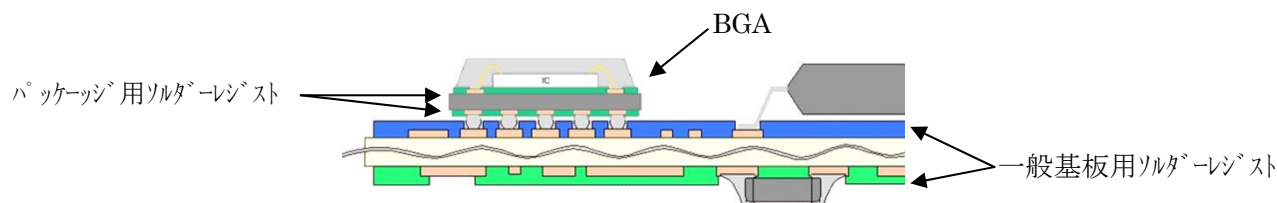
1.1 プリント配線板とソルダーレジストの技術動向

ソルダーレジスト（一部図表で SR と略す）は、プリント配線板上の特定領域に施す耐熱性被覆材料[1]で、はんだ付け作業の際にこの部分にはんだがつかないようにすることからこの名が付いている。

種類として、量産性に優れたスクリーン印刷紫外線硬化型や耐熱性に優れたエポキシ系熱硬化型、アルカリ現像型接触露光タイプの三種類がある。そのなかで、現在主流となっているものは、アルカリ現像型が、小型・高性能化されたパソコンや携帯電話などの情報機器向けに市場 9 割を占めていると考えられる。そして、プリント配線板（図表中は基板と略す）の役割は、ますます高まっており、製品の高機能化や小型軽量化に伴い、ソルダーレジストは、ただ単にはんだ耐熱特性の要求だけでなく高解像性、絶縁信頼性や難燃性など配線板を外部から守る重要な役割を持ち、これらのプリント配線板には欠かせない電子材料となっている。



また、1990 年代に市場に広まった BGA（Ball grid array）の出現により、プリント配線板用だけでなく半導体部品の一構成部材として使用されはじめた。ここで、パッケージ基板（モジュール基板）用ソルダーレジストとしても使用された場合、半導体部品としての規格が適用されるため、プリント配線基板より厳しい特性が要求されることが一般的である。



他方、近年、特に環境面に対する要求も高まっており、ソルダーレジストのハロゲンフリー化やドライフィルム化などが実用化されているが、作製工程内で乾燥に関わる環境負荷の低減については手付かずの状態に近いのが現状となっている。そのような背景から、プリントエレクトロニクスの研究が多く企業で検討されているが、グラビア印刷やインクジェット等の印刷方式では十分な解像性・物性の確保が難しく、ソルダーレジストについての実用化はまだ先になると考えられる。

また、感光性材料として、液状とドライフィルム型があり、ドライフィルムであれば、基板製造業者による乾燥は必要ないが、ドライフィルムの製造工程において、大過剰の有機溶剤で感光剤を希釈し、塗工後に乾燥機の中で溶剤を揮発させており、さらに、基板メーカーにおいてベースフィルム、カバーフィルムの再利用が充分に行われておらず、環境負荷の大きなものとなっている。

1.1.1 ソルダーレジストの歴史

プリント配線板が1936年にP・アイスラーによって発明され、1948年ベル研によりトランジスタが発明されてから、1956年ソニー(株)によりトランジスタラジオ TR-55 が発売になるなど、1950年代にトランジスタの発明はエレクトロニクス産業を起こし。そして、多くの印刷配線板がトランジスタラジオのような多くの製品で使われるようになったが、それ以前の真空管を用いた有機樹脂基板実装品はほとんど実用化されておらず、これは高温と耐高電圧に満足するものが無かったことによる。

そうした背景の中、プリント配線板用のソルダーレジストは、回路の保護と不要な部分にはんだを付けないようにする目的で1970年代前半までメラミン樹脂変性材料が主流で使用されていた。[2]しかし、当時の材料は縮合反応の過程でホルマリンを副生成するという重大な欠点があった。そして1970年にホルマリンを発生しないエポキシ樹脂組成のソルダーレジストが開発され、鉛筆硬度、耐熱性、密着性、耐化学薬品性など要求される特性のほとんどすべての面で優れていたことから、特に産業用配線板の分野を中心に不可欠な材料となった。

一方、民生用配線板では多少材料に対する要求が異なり、塗膜特性よりも作業性、生産性に重点が置かれるために加熱硬化型のエポキシ系ソルダーレジストでは生産スピードの面で物足らなかったが、1975年に不飽和樹脂のラジカル重合を利用した紫外線硬化型ソルダーレジストが開発され、ほぼこれらの問題が解決した。

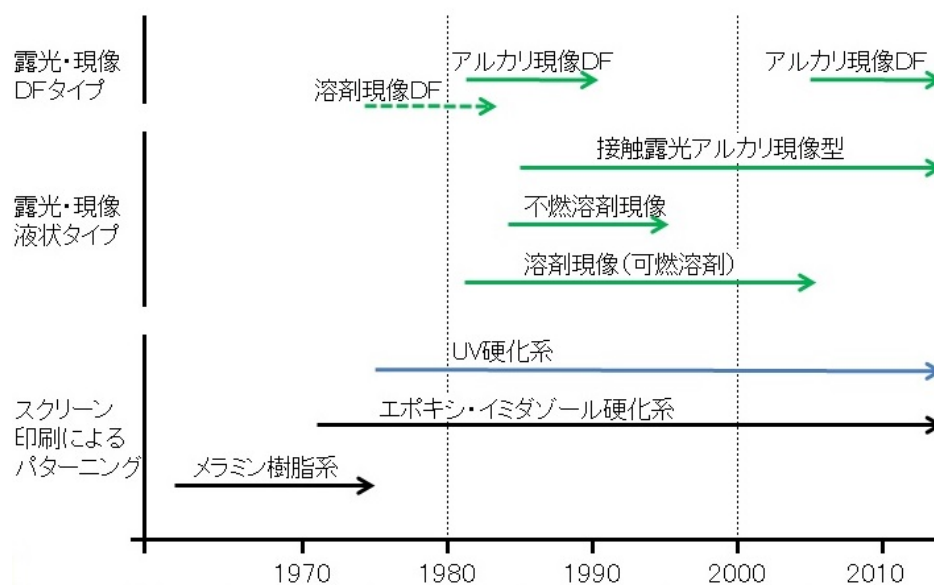


図 1.3 ソルダーレジストの種類と使用時期

また、紫外線硬化型ソルダーレジストと同時期に溶剤現像型ドライフィルム[3]、その後アルカリ現像型ドライフィルムが開発され市場に出回ったが、耐熱性が低いため、必要な諸特性を満足させるためには一定の膜厚が必要であり、表面実装においてレジスト膜厚が厚いことによる小型チップ積層セラミックコンデンサーやチップ抵抗器などが、リフローはんだ付けされる際に、融けたはんだの表面張力によってチップ部品が一方方向に引っ張られて片側のランドに立ち上がる現象である[4]ツームストーン（マンハッタン）現象などの不具合が発生し、ドライフィルム型ソルダーレジストは市場から一度消えた経緯がある。

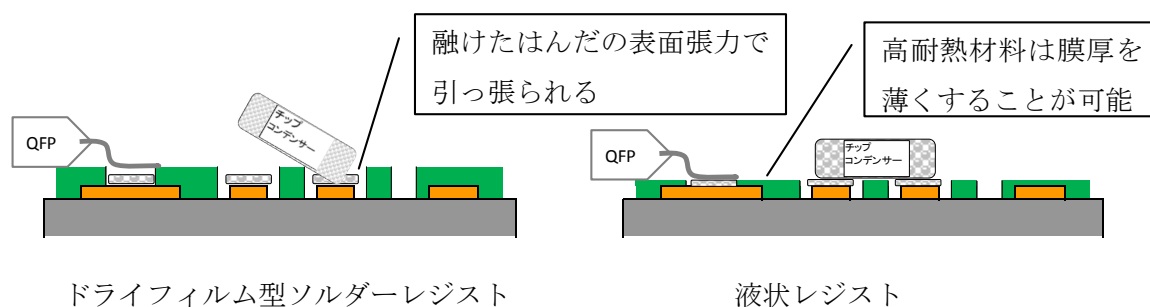


図 1.5 表面実装におけるドライフィルムと液状材料の比較

1980 年代に入ると IC の高集積化に伴って、プリント配線板の配線パターンの微細化（ファインパターン化）が進み、パッケージ方式の DIP(Dual Inline Package)の部品穴（ピン）間は、100mil(2.54mm)であり、この間に何本配線パターンを通すかでファインパターン度を表していた。[5] スクリーン印刷の熟練度などにもよるが、量産的にはピン間 2 本まではスクリーン印刷によるパターン印刷で対応もできたが、さらに当時増えてきた表面実装方式に対応するため、材料各社によってフォトレジストの開発が進められた。

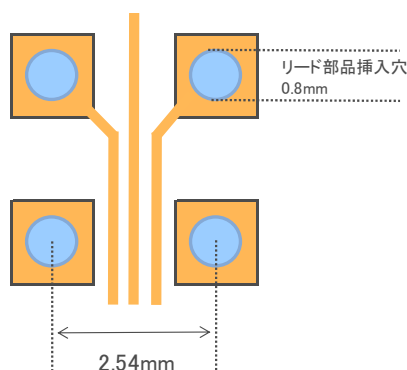


図 1.4 ピン間 3 本の配線例

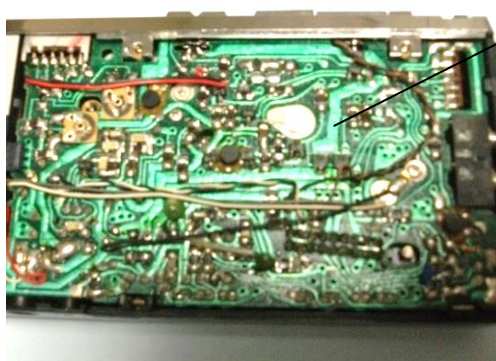
日本で最初に量産化された接触露光方式の液状フォトレジストは、1983 年シクロヘキサノンを経済液に使用した有機溶剤現像タイプで、基板を前加熱した状態で液状材料をカーテンコーター塗布し、乾燥後、露光、現像、ポストキュアを行うものを一連のシステムとしている。シクロヘキサノンは引火点が低いことから現像液を引火点の高い混合溶剤を使用したものに切り替わっていった。

そうしたなか、1984 年頃から市場に出回った材料が接触露光不燃溶剤現像型ソルダーレジストであり、トリクロロエタンを主成分とした混合溶剤が現像液として使用された。しかし、トリクロロエタンがオゾン層を破壊するとの疑いと、現像にかかる設備コストとランニングコストの面から、要求はアルカリ現像に移り始した。1985 年に使用可能な特性レベルの材料が開発されてから現在主流の接触露光アルカリ現像型ソルダーレジストが徐々に市場占有率を増やすに至った。

表 1.1 液状ソルダーレジストの現像比較

	現像機	現像液
溶剤現像型 1983 年～	防爆・ステンレス仕様、 +溶剤回収装置（非常に高価）	シクロヘキサノン →高沸点混合溶剤
不燃溶剤現像型 1984 年～	ステンレス仕様 +溶剤回収装置（高価）	トリクロロエタン+アルコール 系混合溶剤
希アルカリ水溶液現像型 1985 年～	塩ビ仕様 （安価）	1 wt% Na_2CO_3 水溶液

1980 年代は、銅回路の腐食問題から図 1.6 のような回路全体をはんだで覆ったはんだスルホール基板が信頼性を必要とする基板には使用されており、はんだ上での密着性がソルダーレジストとしての重要な特性の一つであった。しかし、はんだめっきに関わる諸問題と保護膜の特性改善から銅スルホール基板が徐々に産業用基板にも使用されるようになり、ソルダーレジストに対する要求特性は銅スルホール基板に対する項目に変わってきた。



銅回路がはんだで覆われた上にソルダーレジストが加工され、融けたはんだが動くため大きな凹凸が存在

図 1.6 はんだスルホール基板

1990 年代に入ると更にエレクトロニクス産業の急激な発展により携帯機器のダウンサイジング、メインフレームコンピュータからパソコンまで大きく変化した。この頃からはんだスルホール基板は減少し、銅スルホール基板が主流となり、さらに携帯電話やポータブルビデオの小型化から、プリント配線板の作り方もビルドアップ工法[6]による軽薄短小、高密度の基板が必要となった。また、テレビやパソコンの画面がブラウン管から液晶画面に変わる際に新たな接続材料が必要となり、液

晶とプリント基板をつなぐドライバ IC 用溶剤レジスト図 1.7 の市場拡大が進んだ。

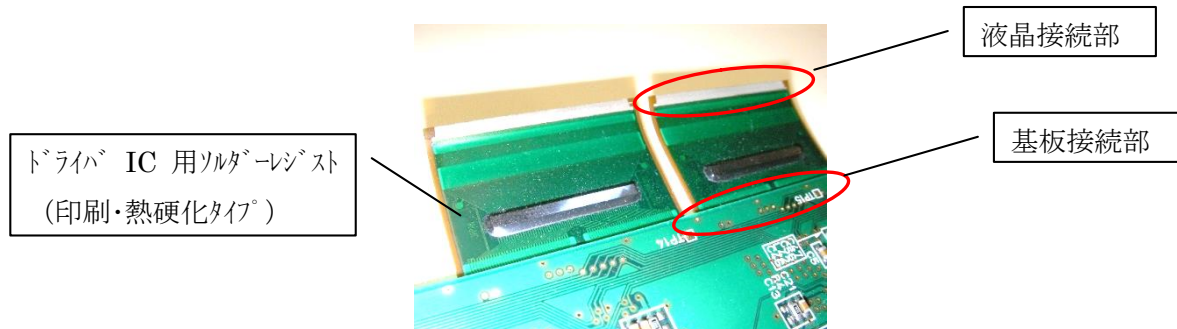


図 1.7 液晶用ドライバ IC

2000 年代は搭載される電子部品の更なる小型化が進み、溶剤レジストに対する解像性の要求も高くなる一方、限られた筐体内に基板を納めるためにフレキシ基板や図 1.8 のようなリジットフレキシ基板が使われたり、図 1.9 のような LED の光を効率よく反射させるための白色レジストなど、さまざまな用途に合わせた溶剤レジストがその用途を増やしてきた。

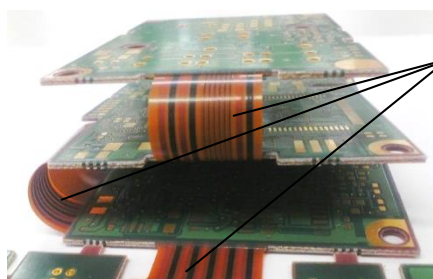


図 1.8 リジットフレキシ基板

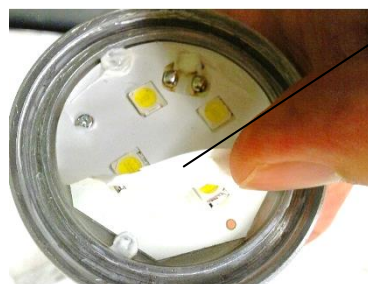


図 1.9 LED 電球に使われた白色溶剤レジスト

そして現在、特定のスマートフォンにはメーカー指定の黒色の溶剤レジストが使用されたり、パソコン用の増設ボード図 1.10 には赤や青、黄色などメーカーの嗜好に合わせた材料が使用されている。また、半導体パッケージ用の溶剤レジストについては、平坦化に優れたドライフィルムが使われはじめ、高解像性のみならず、耐金めっき性や電氣的な高信頼性が必要となっている。

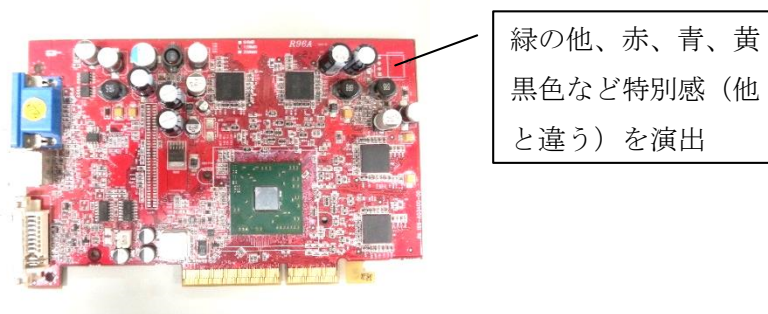


図 1.10 赤色レジストが使用された増設ボード

ここで、図 1.2 の半導体パッケージ用基板に使用される溶剤レジストは、IC の接続をワイヤーボンディングで行う方式の図柄であり、溶剤レジストとして高い解像性を必要とはしなかった。しかし、図 1.11 のようなノートパソコンにはフリップチップ実装が行われており、IC チップが接する面に関して高い解像性が必要であり、ネガフィルムを用いた接触露光では位置合わせが困難なことから、投影露光装置（ステッパ）による露光が主流となっている。

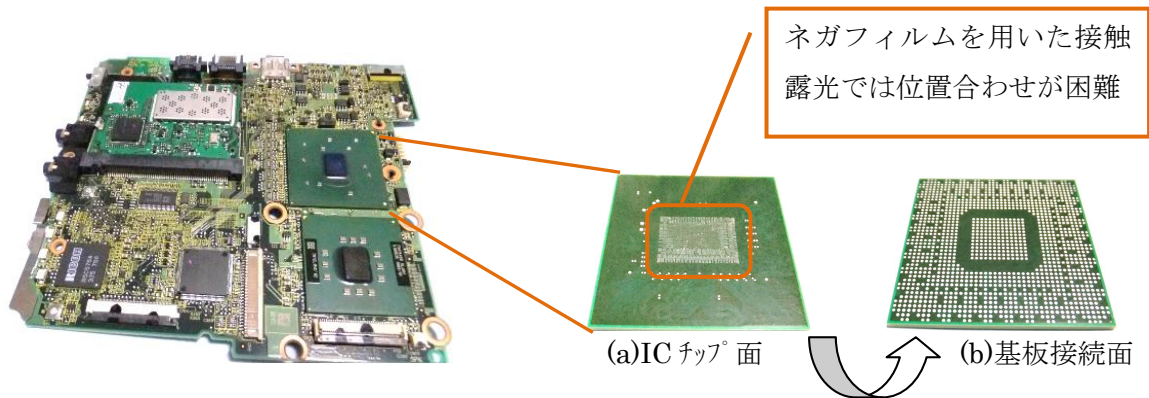


図 1.11 ノート PC に搭載された半導体パッケージ用基板



図 1.12 半導体パッケージ用基板の断面図

図 1.12 に半導体パッケージ用基板の断面を示す。(b)の基板接続面用の溶剤レジストについては、接続する一般基板用の溶剤レジストと同様の解像性を要するが、IC チップ接続面については、チップ電極の精度（バンプの大きさと間隙）に合わせた解像性が必要であり、さらに、基板と IC チップとの間にアンダーフィルを流し込む際の流動性や硬化後の密着強度など、一般基板用溶剤レジストに無かった特性が必要となってきた。溶剤レジストはその時代の様々な電子材料の変化と共にその要求特性も多様化しており、ただ単にはんだに耐えるだけのレジストから、現在では複雑な機能アップを遂げている。

1.2 ソルダーレジスト形成方法と種類

1.2.1 レジストパターン形成方法

プリント配線板の DIP などの部品挿入穴は、規格で 2.54mm と決められており、その部品挿入穴の間に回路を何本通せるかで、配線密度の一つの目安としていた。図 1.14 に示す回路は、部品挿入穴の間に 3 本の回路を形成しているため、ピン間 3 本のプリント配線板といった表現を使っている。図 1.13 に示すスクリーン印刷法においては、図 1.14 に示すようなニジミ、エッジ切れといった不良が発生し易いため、概ねピン間 3 本以上の高精細プリント配線板のパターン形成には、後の項で述べる露光、現像型ソルダーレジストが使われる。

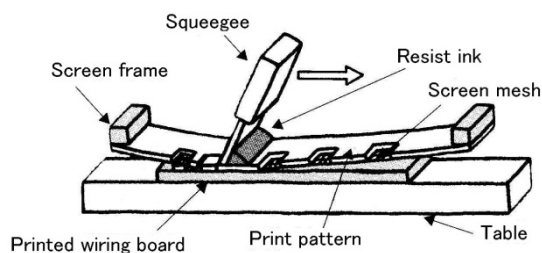


図 1.13 スクリーン印刷によるソルダーレジストパターン形成[7]

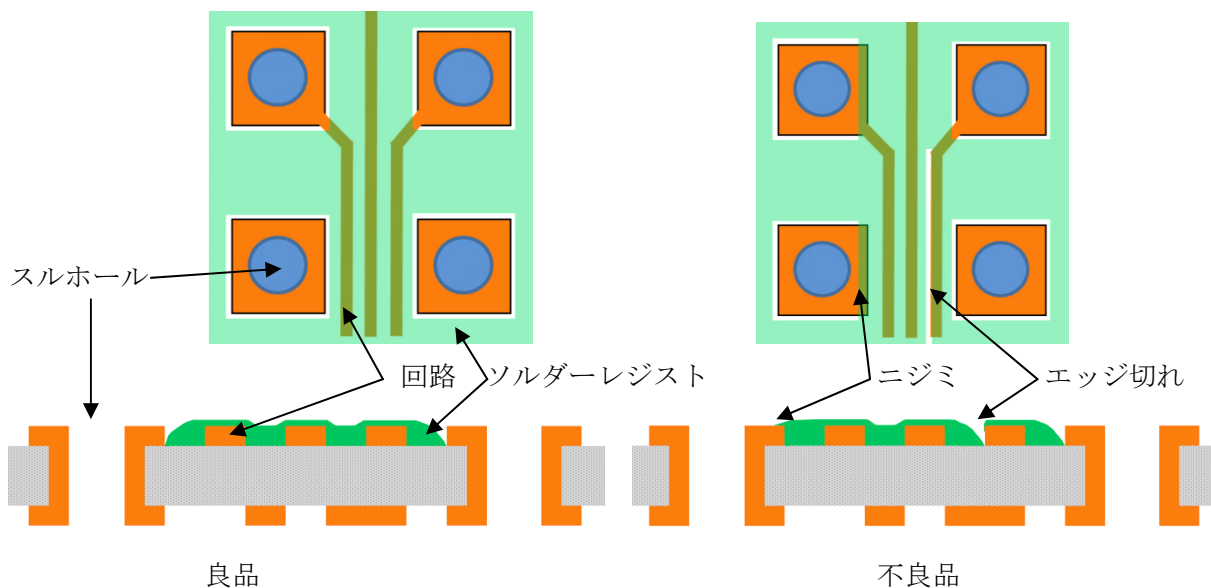


図 1.14 スクリーン印刷によるレジスト不具合例[8]

1.2.2 熱硬化型ソルダーレジスト

プリント配線板にソルダーレジストが使われ始めた当初 1970 年以前は、図 2.15 のようなメラミン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂の混合系のソルダーレジストが使用されており、硬化する際にホルマリン臭が発生するという問題があった。[2]

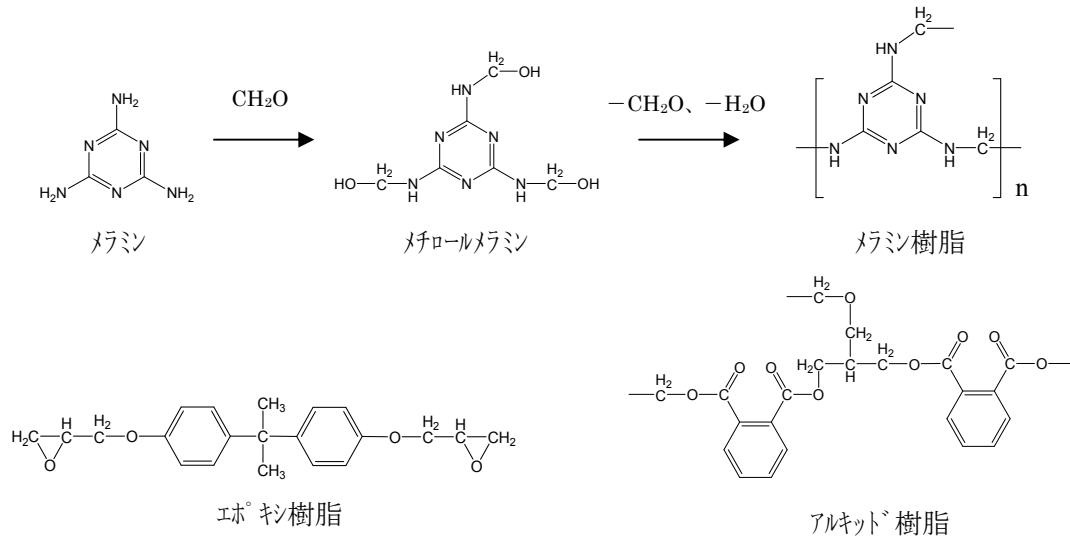
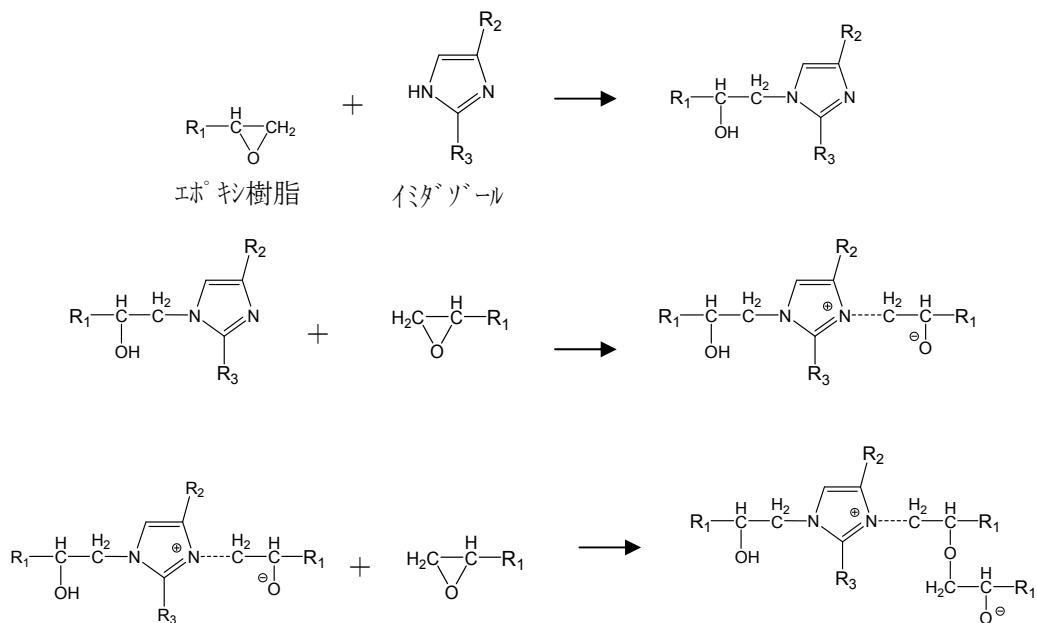


図 2.15 メラミン・アルキッド・エポキシ混合ソルダーレジスト

メラミン樹脂系のソルダーレジストで硬化時にホルマリン臭が発生する問題の解決法として、メラミン樹脂系を使用せず、エポキシ樹脂をイミダゾールで硬化させる図 2.16 のようなソルダーレジストが 1972 年に開発された。高い耐熱性と密着性からスクリーン印刷によるパターン形成可能な配線密度の低いプリント配線基板には、現在でも使用されている。



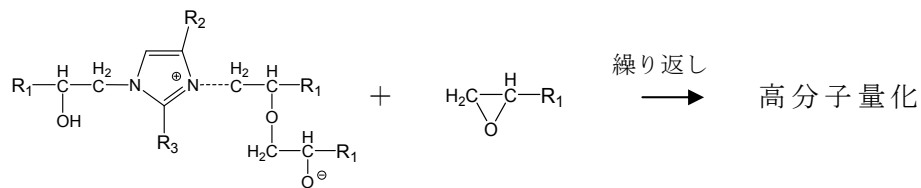
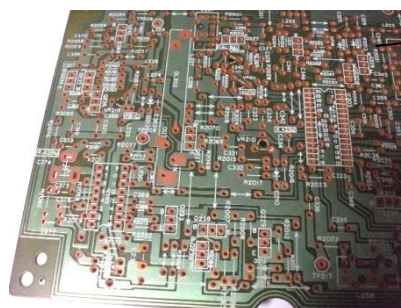


図 2.16 イミダゾールによるエポキシ樹脂の硬化[9]

1.2.3 紫外線硬化型ソルダーレジスト

エポキシ/イミダゾール系の熱硬化型ソルダーレジストの場合、硬化に 140℃の熱風循環式乾燥炉で 20 分の加熱処理が必要であったが、1975 年頃からテレビやラジオといった一般家電の急速な需要拡大により量産性に優れた材料の開発が必要不可欠となった。テレビ、ラジオといった量産品には図 2.17 のような片面紙フェノール基板が通常使われており、ソルダーレジストも硬化の速い紫外線硬化型レジストがこの頃から使われ始めた。



配線密度が低く片面のみに回路を形成
スクリーン印刷でパターン形成可能

図 2.17 紙フェノール基板に紫外線硬化型ソルダーレジストとマーキングインキを印刷硬化させた基板の外観

硬化条件としては、当初 80W/cm² 灯の高圧水銀灯で、4m/分のコンベアスピードの UV 照射で硬化が終了し、表面鉛筆硬度 5H、260℃で 30 秒のはんだ耐熱性などの特性が必要とされた。

その光硬化反応についてベンゾインを光重合開始剤の例として図 1.18 に示す。(1)紫外線が照射されるとベンゾインは開裂し二つのラジカル種となり、(2)ラジカルがオリゴマーの二重結合に作用し、(3)(4)更にラジカルが他のオリゴマーと反応し高分子化していく事により、高架橋物となりソルダーレジストとしての特性を発現している。ここで R₁の耐熱骨格がソルダーレジストの特性を左右するうえで重要となっている。

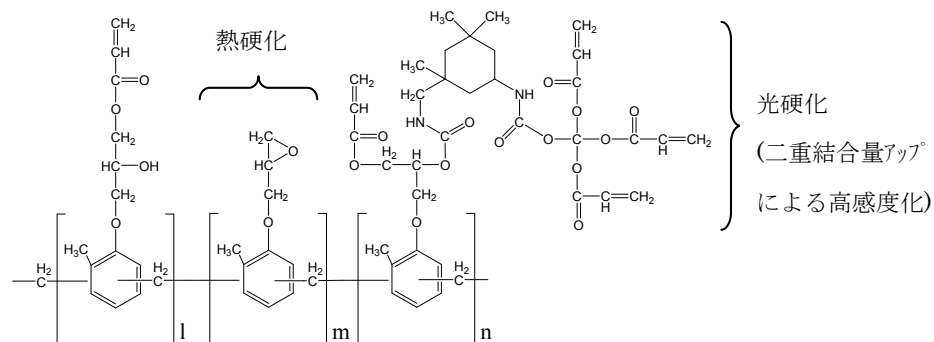


図 1.20 溶剤（トリクロロエタン）現像型ソルダーレジスト[12]

しかしその後、現像液として使用していたトリクロロエタンがオゾン層を破壊するとの疑いから、不燃性現像液を用いたソルダーレジストは使用されなくなる。1985年に接触露光液状アルカリ現像型ソルダーレジストが開発されてからは、高価なステンレス製現像機を使わなければならない溶剤現像から安価な塩ビ製現像機が使えるアルカリ現像、従来のエッチングパターン露光機がそのまま使える接触露光方式がプリント配線板用ソルダーレジストのスタンダード的な位置付けとなった。

アルカリ現像型の材料の形状、塗布方法、露光方式、現像液の種類により大別して表 1.2 ように分類され、その組成の一例を図 1.21 に示す。

表 1.2 アルカリ現像型ソルダーレジストの分類

形体	液状タイプ	ドライフィルム
塗布方式（液状タイプ）	スクリーン印刷 カーテンコート スプレーコート ロールコート	真空ラミネーター
露光方式	接触露光 投影露光（ステッパー）	
現像方式	Na ₂ CO ₃ 水溶液	

現像型ソルダーレジストの基本組成として、光硬化による画像形成が可能でアルカリ現像液に可溶なアクリレート樹脂が主成分となり、熱硬化成分として、耐熱性や耐めっきに優れたエポキシ樹脂が一般的に使用されている。

分類	一般名称	wt %
樹脂	アクリレート系樹脂、モノマー	33.6
樹脂	エポキシ樹脂	10.7
フィラー	硫酸バリウム、シリカ	23.0
着色顔料	フタロシアニングリーン	0.3
触媒	芳香族カルボニル化合物、アミン化合物	6.2
添加剤	消泡・レベリング剤	1.2
溶剤	有機溶剤	25.0
合計		100.0

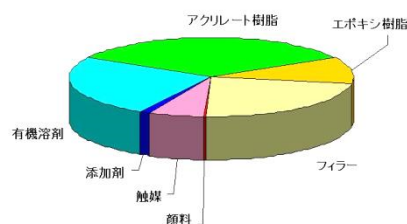


図 1.21 アルカリ現像型ソルダーレジストの組成例[13]

1.2.5 ドライフィルム型ソルダーレジスト

1980年代に開発されたアルカリ現像型ドライフィルムは耐熱性が低く、膜厚を厚くしてはんだ耐熱性などの特性を満足させていたため、電子部品の表面実装時に不具合を起こし易かったことと、回路へのレジスト埋め込み性が充分でなかったため、薄膜でも耐熱性が高く、埋め込み性に優れた液状材料がプリント配線板用ソルダーレジストのスタンダードとなった。

しかし、特に OMPAC (Over Molded Pad Array Carrier) のような半導体パッケージ用ソルダーレジストにおいては、レジスト表面の平坦化が必要であり、1990年代初めに生産が始まった当初は、膜厚の確保と平坦化のため液状材料をスクリーン印刷で片面2度印刷するなどして製品を作っていた。そこで、液状レジストに類似したエポキシ樹脂を含む組成で図 1.22 のようなドライフィルムが作られ、図 1.23 のような平坦化された表面形状ができることから、1990年代後半から徐々にドライフィルムの形体のソルダーレジストが使われ始めた。

ただし、熱硬化性のエポキシ樹脂を含むため、使用可能期間を長くするためには、低温での保管が必要であったが、真空ラミネーターの性能向上と価格低下などから設備導入がし易くなり、半導体パッケージ用ソルダーレジストについては、急速にドライフィルム化が進んでいる。

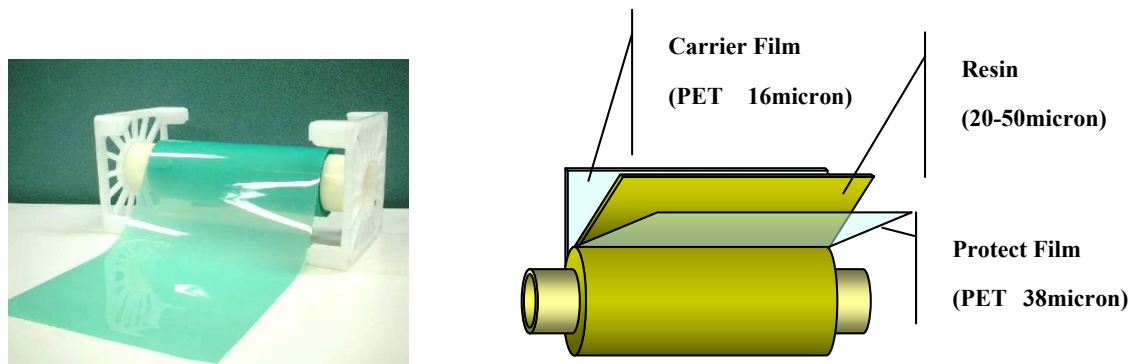


図 1.22 ドライフィルムの外観と層構成[13]

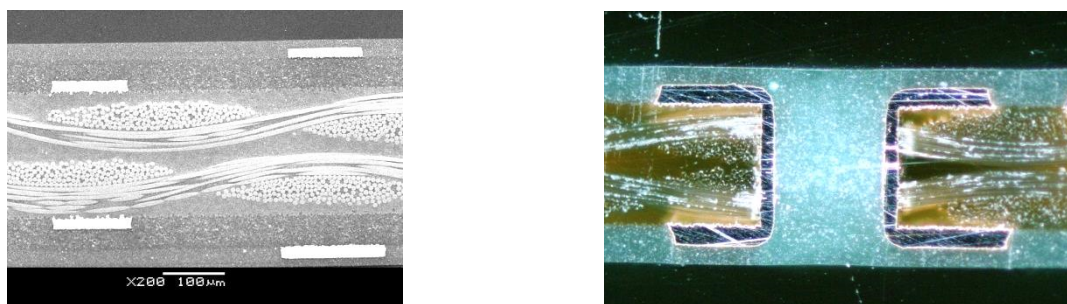


図 1.23 ドライフィルム型ソルダーレジストの平坦化状態[13]

1.3 現像型ソルダーレジストに要求される諸特性と課題

プリント配線板は、図 1-24 に示すように、電気の通るあらゆる機器に使用されており、それぞれの製品用途に応じた様々な要求特性がある。プリント配線板の表面を覆うソルダーレジストについても同様に多種多様な要求があるが、大きな分類として①高精細パターン対応、高速処理、②高信頼性、③低価格化に分けられると考える。

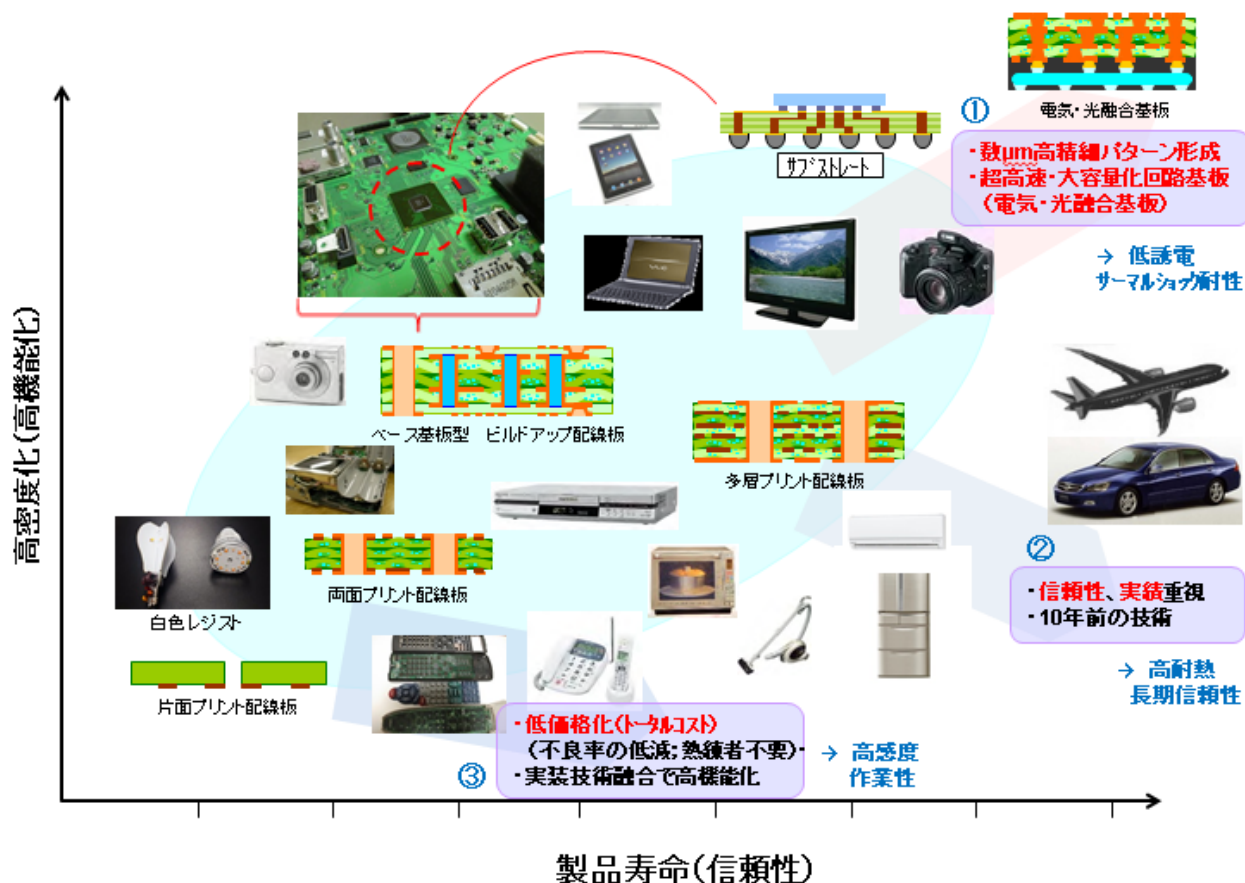


図 1.24 プリント配線板使用箇所トレンドとロードマップ

現在、プリント配線板用ソルダーレジストの基本特性は、回路との密着性、はんだ耐熱性は最低条件として様々な要求特性があり、その種類と用途、主な要求特性については表 1.3 に示し、具体的な例として特性一覧を表 1.4 に示す。

表 1.3 ソルダレジストの用途と主な要求特性

種類	用途	主な要求特性
熱硬化型ソルダレジスト	リジット基板用	印刷性、耐薬品性、耐金めつき性
	フレキシブル基板用	耐折性、フレキシ性、低反り
紫外線硬化型ソルダレジスト	リジット基板用	印刷性、耐薬品性、耐金めつき性
現像型ソルダレジスト	リジット基板用	高感度で、金めつき耐性、水溶性 Flux 耐性
	パッケージ基板用	PCT 耐性、TC クラック耐性、モールド接着
	フレキシブル基板用	金めつき耐性、折曲クラック耐性、低反り

表 1.4 具体的な特性値一覧（例）

項目	特性値			評価方法等
外観	ロット間に差のないこと			展色
粘度	スクリーン塗布	50~300	dPa・s	コーンプレート型粘度計
	ロールコート	10~100	dPa・s	E 型粘度計、25℃測定 等
	カーテン塗布	2~10	dPa・s	塗工時 60~90 秒（ワタカップ）
	スプレー塗布	1~5	dPa・s	塗工時 30~60 秒
分散度	15 μ m 以下			グラインドゲージ
塗膜評価	特性値			評価方法等
指触乾燥性	80℃30 分乾燥でフィルムに転移しないこと			露光後目視確認
鉛筆硬度	6H 以上			JIS K5600
密着性	100/100			JIS K5600
はんだ耐熱性	30 秒 1 回			セロテープピール評価
耐溶剤性	プロピレングリコールメチエーテルアセート浸漬 20 分以上			ウェス拭き取り確認
絶縁抵抗	初期 $5 \times 10^8 \Omega$ 以上（IPC 楕形 B パターン）			ICP サイクル試験前後で確認
耐めつき性	塗膜のふくれ、変色、剥れのしないこと			
比誘電率	4.2 以下			JIS C 6481-1996
誘電正接	0.02 以下			JIS C 6481-1996
解像性	最少残存線幅 80 μ m 以下			ライン/スペース=50/50~130/130 μ m のフィルムを使用し現像後顕微鏡確認

今回、アルカリ現像ソルダレジストに的を絞り今後の課題を考えた場合、コストと環境の問題がある。コストについては、材料の価格だけではなく、トータルコストの低減を意味するもので、例えば、高感度のレジストが出来た場合、露光時間が短くなることによりプリント配線板製造メーカーでの生産性が向上し、単位時間あたりに生産できる基板が多くなり、結果的にトータルコストは下がる。表 1.5 にコスト低減のための目標値を示す。

また、環境に関しては、既に RoHS 指令等に適合したものが製品化されているが、希釈剤として有機溶剤を使用しているため、作業環境汚染による印刷作業などの健康問題や引火、爆発の危険もある。他方、ドライフィルムの場合は、レジスト材料を低沸点の溶剤で大希釈し、コーティング後、短時間で乾燥させるために、溶剤が少量に残る可能性があり、完全な無溶剤化も今後の大きな課題となる。

表 1.5 コスト削減と環境対策目標

	現状（量産品）	目標 1	目標 2
製造方法	種々の分散機使用	攪拌装置のみで製造	合成釜内で終結
使用可能時間	2 液混合後 24 時間	72 時間（可使時間の延長）	一液（混合のコスト削減）
乾燥※ ¹	80℃×30 分	最適温度で 30 分以下	なし
光硬化※ ²	800 mJ/cm ²	300 mJ/cm ²	100 mJ/cm ² 以下
ポストキュア※ ¹	150℃×60 分	低温硬化（～120℃）	なし

※ 1：乾燥温度が下がれば電気使用量が下がり結果 CO₂ 排出量削減

※ 2：高感度レジストは、単位時間内に処理できる枚数が多くなり生産性向上

1.4 本研究の目的と構成

本研究は、プリント配線板用アルカリ現像型ソルダーレジストの高機能化と作業性改善によるコストダウンを図るものであり、さらに作業環境を含めた環境対応として、無溶剤化を行うことを目的とする。図 1.26 の通り、本論文は 6 章から構成されており、アルカリ可溶性樹脂の探索から始まり、光重合開始剤、増感剤の評価から、ソルダーレジストを構成する個別材料の検討まで行い、また、レジスト材料を安定して使用するための条件設定と、硬化塗膜の評価方法まで研究する。

具体的には、第一章では、プリント配線板用ソルダーレジストの技術動向と要求される諸特性について述べ、レジストパターン形成方法の違いとその硬化システムについて(1)スクリーン印刷用熱硬化型ソルダーレジスト、(2)スクリーン印刷用紫外線硬化型ソルダーレジスト、(3)現像型ソルダーレジストを例に説明する。

第二章では、非接触露光方式ソルダーレジストの開発を中心に、酸素の存在下でラジカル重合が有効的に行われる光重合開始剤の組み合わせを調査するため、予備評価としてカルボキシル基含入アクリルモノマーを用い、表面および内部硬化性について確認する。次に、種々のアルカリ可溶性感光性モノマー、樹脂の合成を行い、非接触露光方式ソルダーレジストの要求に合致した樹脂の選定を行うことを目的とし、感光性樹脂の選定後、実際にソルダーレジスト組成物を作製し、エポキシ樹脂、フィラー消泡剤等の評価を行う。

第三章では、非接触露光方式の普及がまだ先になるとの予想から、評価対象を既存の設備がそのまま使用できる接触露光方式のソルダーレジストに切り替え、基礎的な評価を行った。そこで、特徴ある 3 種の固形エポキシ樹脂を基本骨格としたアルカリ可溶性感光性樹脂を合成し、その諸特性を

確認することを目的とした。結果として、ジシクロペンタジエン型、ノボラック型、ナフタレン型エポキシ樹脂についての特徴が明確になり、ノボラック型エポキシを使用して試作したソルダーレジストの塗膜特性バランスが最も良く、一般的ソルダーレジストの要求特性に最も合致することが再確認された。

第四章では、接触露光方式ソルダーレジストのプリント配線基板への適用について、試作したソルダーレジストがプリント配線板の実際の製造工程に合致するかどうかの検証を行うことを目的とした。ソルダーレジストを基板に塗布後の熱風循環式乾燥炉による適正乾燥条件の確認、現像液温度と現像スピード、現像液濃度と現像スピードの関係、現像液中のインキ溶解量と現像スピードの関係などについての実験を行った。また、使用済のアルカリ現像液の廃液処理方法について検討、薄膜材料の高周波特性評価方法の検討を行った。

第五章では、接触露光方式ソルダーレジストインキの更なる高機能化を目的として、スチレンマレイミド系樹脂の応用展開、有機・無機ハイブリッド材料を用いたソルダーレジストの検討を行った。最初に既存の製品へのスチレンマレイミド樹脂の添加、次にスチレンフェニルマレイミド樹脂を骨格としたアルカリ可溶・感光性材料の合成を行うが、スクリーン印刷に使用可能な溶剤に溶解性が悪く、実用上問題があった。この問題はフェニルマレイミドからシクロヘキシルマレイミドに変更することにより解決された。また、有機・無機ハイブリッド材料については、低熱膨張率化を主目的として、シラノール基の他、反応基としてエポキシ基、アクリル基を有するシランカップリング剤からの合成を評価した。ここで、アクリル基を含有する材料が最も顕著に粘弾性に影響を与えたことから、エポキシ樹脂を使用しない組成物が出来る可能性に発展した。その結果、第三章で耐熱性の不足したジシクロペンタジエン系の樹脂の耐熱性が大幅に向上した他、光硬化が著しく悪いナフタレン骨格のエポキシアクリレートの光硬化性も大幅に向上する事が確認された。

以上の結果を踏まえたうえで、世界のプリント配線板製造メーカーの状況から今後の動向を推察し、既存の量産設備の使用できる接触露光方式の材料に重点を置いて、更なる材料特性の向上、低コスト化を行いつつ研究開発を進め、(1)ソルダーレジストの製造で分散工程を必要としない、(2)カルボキシル基含有樹脂とエポキシ樹脂の反応を用いた組成物以外の組成物、(3)作業性に優れる一液状態、(4)ハロゲン化物、RoHS 指令などの有害規制物質を含まない、(5)はんだ耐熱などの諸特性は従来のソルダーレジストと同等以上を目標とした。

<p>第一章 研究の背景と目的</p> <ul style="list-style-type: none"> ・プリント配線板とソルダーレジストの技術動向 ・ソルダーレジストの形成方法と種類 ・要求される諸特性と課題 ・本研究の目的と構成
<p>第二章 非接触露光型ソルダーレジストインキの開発と特性評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・構成材料の検討 ・ソルダーレジスト評価膜の作製 ・ソルダーレジスト塗膜の物性評価
<p>第三章 接触露光方式ソルダーレジストインキの開発と特性評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・メイン樹脂の合成 ・ソルダーレジストインキの作製 ・硬化膜の物性評価
<p>第四章 プリント配線板への適用</p> <ul style="list-style-type: none"> ・プリント基板作製条件の検討 ・アルカリ現像液廃液の処理方法の検討 ・薄膜材料の誘電特性評価
<p>第五章 接触露光方式ソルダーレジストインキの高機能化の検討</p> <ul style="list-style-type: none"> ・スチレンマレイミド樹脂による高機能化 ・有機・無機シリコンハイブリッドによる高機能化 ・オキサゾリン化合物の混合による低誘電率化
<p>第六章 総括及び今後の展望</p> <ul style="list-style-type: none"> ・総括 ・本技術の今後の展望

図 1.26 本論文の構成

1.5 参考文献

- [1]Papers presented at the Printed Circuit Board Technology Conference, pp.12, June 8-9, 1977, El Segundo, California
- [2]吉野篤, “プリント配線板用インキ” 経営開発センター経営教育部主催「プリント配線板の新しい基板材料とインキ」セミナーテキスト
- [3]林信行, “日立感光性ソルダレジストフィルム HPR-605FX の特性” 第1回フォトポリマー・コンファレンス講演要旨集(1976)
- [4]SMT キーワード集, 日刊工業新聞社「表面実装技術」編集部編
- [5]藤堂安人, “プリント配線板用フォトレジスト” NIKKEI NEW MATERIALS, p.25-39, 1986年2月24日号
- [6]Kiyoshi Takagi, Hideo Honma, Toshiki Sasabe, “Development of Sequential Build-Up Multilayer Printed Wiring Boards in Japan” *IEEE Elect. Insul. Maga.*, **19**(5),27-56. 2003
- [7]高木清, “よくわかるプリント配線板のできるまで” 日刊工業新聞社; 第3版 (2011/05)
- [8]吉野篤, 稲垣昇司, “ソルダーレジスト” 電子技術, Vol.27, No.7,p.111-116,1985
- [9]稲垣昇司, “レジストインキ” 電子材料, 24(10),30-34,1985
- [10]George Edward Green, et al. “Photopolymerizable Ketones” , U.S. Patent: 4111907
- [11]T. Yamaoka, “Progress of Photopolymers in 1990” *J. Photopolym. Sci. Technol.*,**3**, 97 (1990)
- [12]釜菴裕一, 沢崎賢二, 鈴木守夫, “インキ組成物” 特許公報平 1-39698, 実施例 1, 2
- [13]稲垣昇司, “ソルダーレジストの構成と要求特性” 日本ゴム協会誌, 79(8), 406-412, 2006

第二章 非接触露光型ソルダーレジストインキの開発と特性評価

2.1 緒言

プリント配線板用現像型ソルダーレジストの環境対応として、図 2.1 に示すような工程[1]に対応した溶剤を含まない非接触露光方式の材料を検討した。光硬化速度の速いラジカル重合系は酸素による重合阻害[2]を起こし易いが、種々の増感剤の組み合わせを評価した結果、光重合開始剤とチオキサントン、アミン系[3]の増感剤の組合せにより表面、内部とも良好な硬化性が得られた。感光性樹脂としてはノボラック型エポキシ樹脂をアクリル化し、酸無水物を付加してアルカリ現像可能とした。今回の組成物を作製するにあたり、充填剤として代表的なシリカ、硫酸バリウム、タルクを評価、エポキシ樹脂について、固形および液状タイプのものを評価した結果、密着性が良好で、260℃ 30 秒のはんだ耐熱性を有し、100 μm 以下の解像性得られた。今回の研究により液状無溶剤型であっても一般配線板用途向けに適用可能な材料を作製できることが示された。

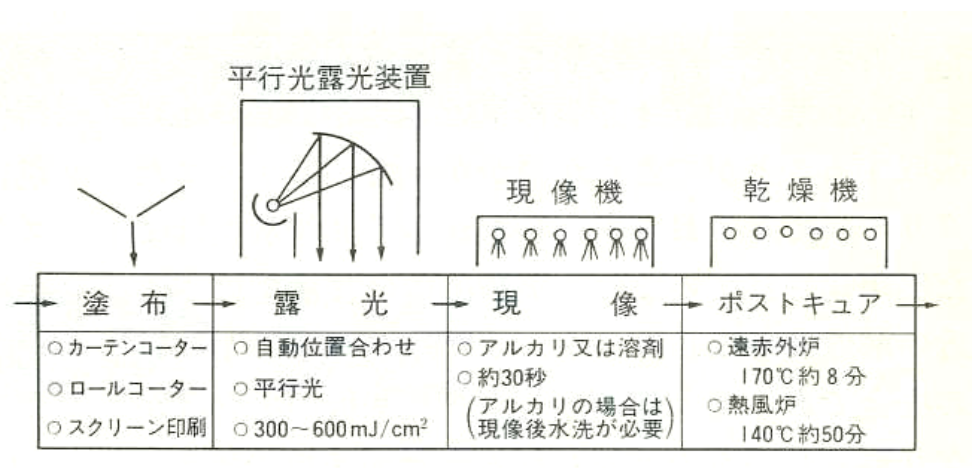


図 2.1 非接触露光アルカリ現像ライン構成

2.2 構成材料の検討

ソルダーレジストを構成する材料は、図 1.19 で示したように、樹脂、フィラー、光または熱重合開始剤、着色顔料、消泡・レベリング剤、希釈剤などがある。アルカリ現像が可能な組成物を研究するにあたり、それぞれの材料の基礎的な特徴を確認するための評価と、ソルダーレジストとしての特性評価試験を行った。

次項より、それぞれの材料の検討内容と結果を示す。

2.2.1 光重合開始剤の検討

カルボキシル基を含む液状樹脂組成物の硬化性について、有効な光重合開始剤の組み合わせを調査するため、図 2.2 に示す無水フタル酸に2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたモノマーを用い、その硬化性を確認した。

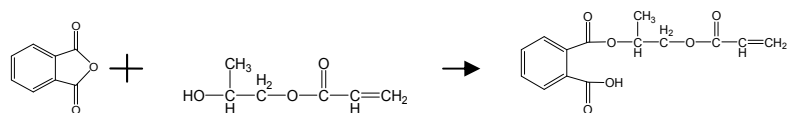
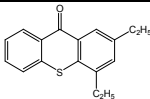
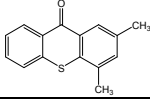
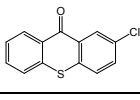
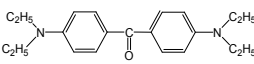
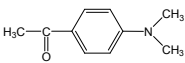
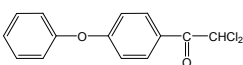
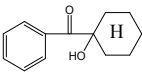
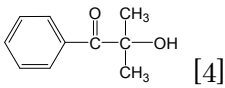
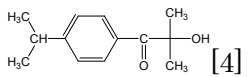
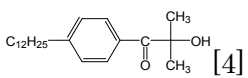
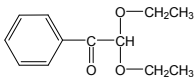
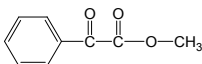


図 2.2 増感剤予備評価用モノマー

予備評価方法として、上記 UV 硬化性モノマー10g に対して、表 2.1 に示す光重合開始剤 1g を混合し、膜厚が数 μm から 500 μm 程度になるまで基板にへら塗りした。この塗布基板をオーク製作所の超高圧水銀灯露光装置ジェットプリンターのガラス面上に基板をセットし、10mW/cm² の紫外線を 60 秒照射し、塗膜表面の指触乾燥性と内部硬化性を確認した結果を表 2.1 に合わせて記載する。

表 2.1 光重合開始剤の単独使用による硬化性

	光重合開始剤名	構造	内部硬化性	表面硬化性
1	1-クロルアントラキノン 1-chloroanthraquinone		×	×
2	2-クロルアントラキノン 1-chloro anthraquinone		×	×
3	2-エチルアントラキノン 2-ethyl anthraquinone		×	△
4	2-ターシャルブチルアントラキノン 2-tert-butyl anthraquinone		×	△
5	2-アミルアントラキノン 2-amylanthraquinone		×	○
6	イルガキュア 651 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one		◎	△
7	BEE benzoin ethyl ether		×	×
8	BIP benzoin isopropyl ether		△	×
9	カヤキュア MBP 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone		×	×
10	ベンジル benzil		×	×
11	キサントン xanthone		××	×

12	DETX 2,4-diethylthioxanthone		×	×
13	RTX 2,4-dimethylthioxanthone		×	×
14	CTX 2-chlorothioxanthone		×	×
15	EAB 4,4'-diethylaminobenzophenone		×	×
16	DAA N,N-dimethyl-4-aminoacetophnone		×	×
17	サントレー 1000 1,1-dichloroacetophenone		△	×
18	イルカキュア 184 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone		◎	×
19	タロキュア 1173 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone		◎	△
20	タロキュア 1116 2-hydroxy-2-methyl-1-(4-isopropyl-phenyl)-propanone		◎	×
21	タロキュア 953 1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propanone		◎	×
22	DEAP diethoxyacetophenone		◎	×
23	ハイキュア 55 methyl benzoylformate		◎	×

内部硬化性◎： 表層を除き完全硬化

○： 塗膜の 9 割以上硬化

△： 約半量が硬化

×： ごく一部硬化

表面硬化性◎： 硬く硬化

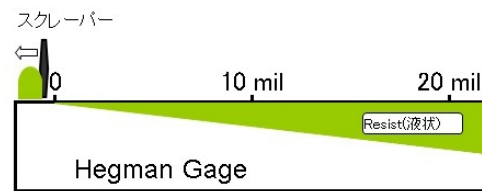
○： タックは無いが 柔らかい表面

△： わずかにタック有

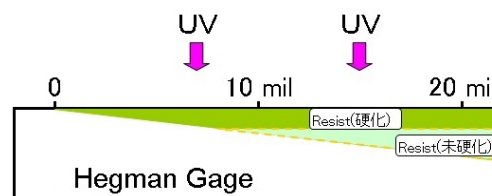
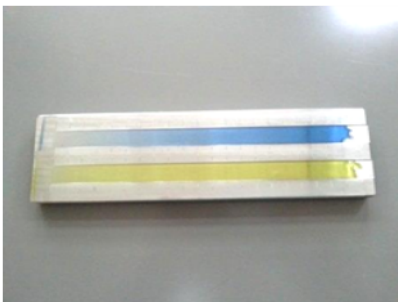
×： 液状状態

光重合開始剤の単独使用で内部硬化性については、表 2.1 の光重合開始剤のうち、651、184、1173、1116、953、DEAP、55 が良好であった。しかし、表面硬化性については充分満足できるものではなく、次に表面硬化性を上げるために、アミン化合物との組合せ試験を行った。ここで硬化性を数値化するため、図 2.3 のような Hegman Gage(Hegmann Gage)の 0~20mil の溝にスクレーパーを用い液状試料を押し込み(a)、次にメタルハライド露光装置の光源を利用し紫外線を照射(b)し、表面か

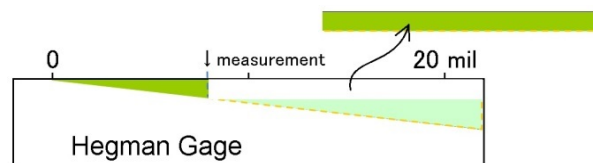
ら試験材を硬化させた。膜厚が厚く内部まで硬化しなかった部分より硬化膜を剥ぎ取り(c)、液状成分が無くなり全ての部分が固化した部分の Gage 読み部分を硬化深度とし、表 2.2 にその数値を示す。



(a)スクレーパーでインキを溝に充填



(b)上部から紫外線を照射



(c)未硬化部分から硬化膜を剥がし硬化界面の数値を読み取る

図 2.3 Hegman Gage による硬化深度測定

表 2.2 Hegman Gage による深部硬化性測定結果

	光重合開始剤	添加量(%)	200mJ/cm ²	500mJ/cm ²	表面硬化
1	1173	5.0	20 mil	20 mil	×
2	651	5.0	20 mil	20 mil	×
3	651 : EAB	5 : 0.5	4.5 mil	6 mil	△
4	651 : EAB	5 : 2.5	1 mil	2 mil	○
5	651 : DMBI	5 : 2.5	20 mil	20 mil	×
6	651 : DETX	5 : 2.5	6 mil	7 mil	△
7	651:DETX:EAB	5:0.5:0.25	6.5 mil	8 mil	○

表面硬化性評価 ○：硬化 △：僅かにべた付き有 ×：べた付き有

光重合開始剤単独(表 2.2 のNo.1,2)では、十分な表面硬化性が得られなかったが、アミン化合物を添加(表 2.2 のNo.3,4,5)することにより表面硬化性は良好となった。また、EAB の添加(表 2.2 のNo.4)は DMBI の添加(表 2.2 のNo.5)より効果が高く添加量を増やす(表 2.2 のNo.3 と 4 の比較)と内部硬化性が悪くなることが分かった。

ここで、ソルダーレジストが必要とする内部硬化性を考慮すると、図 2.4 に示す一般的なプリント配線板の場合、60 μ m 以上の内部硬化性が必要となり、好ましくは Hegmann Gage で 3mil (76.2 μ m) 以上硬化する必要がある。表面硬化が良好で 3mil 以上の硬化性が得られたNo.7 のイルガキュア 651 とチオキサントン、EAB の組合せにて、以降のインキ化しての実験を行うこととした。

また、表 2.3 に光重合開始剤と増感剤の組合せを記載する。チオキサントンは長波長側に吸収波長を持つ[5]ため、アミンとの組合せにより着色顔料を含む組成物の光硬化に利用[6]できると考える。

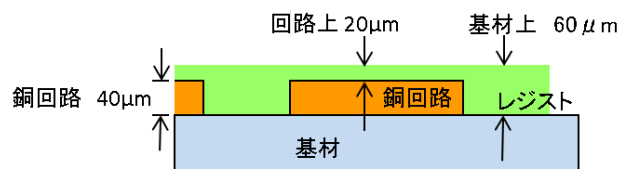


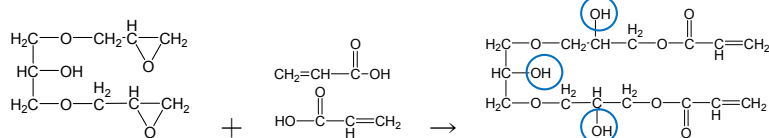
図 2.4 ソルダーレジストの必要膜厚

表 2.3 光重合開始剤の組合せ

内部硬化良好な開始剤	化学名	構造
イルカキュア 651	2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one	
イルカキュア 184	1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone	
タロキュア 1173	2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	
タロキュア 1116	2-hydroxy-2-methyl-1-(4-isopropyl-phenyl)-propanone	
タロキュア 953 メルク社	1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propanone	
DEAP	2,2-diethoxyacetophenone	
VICURE 55 (Akzo Chemicals, Inc.)	methyl benzoylformate	
3級アミン化合物	化学名	構造
DAA (PAA)	N,N-dimethyl-4-aminoacetophnone	
日本化薬製カヤキュア ー (登録商標) E P A	ethyl 4-(Dimethylamino)benzoate	
(日本化薬 (株) 製カヤ キュアーDMB I)	p-dimethylaminobenzoic acid isoamyl ethyl ester	
保土ヶ谷化学 (株) 製 E A B	4,4'-diethylaminobenzophenone	
チオキサントン系	化学名	構造
DETX	2,4-diethylthioxanthone,	
RTX	2,4-dimethylthioxanthone	
CTX	2-chlorothioxanthone	

2.2.2 アルカリ可溶感光性モノマー、樹脂の合成

水溶性材料検討の第一歩として、図 2.5 で示すようなグリセリンジグリシジルエーテルにアクリル酸を当モル反応させ、一分子中に 3 つの水酸基を持たせることにより水溶性化をはかったものを合成したところから評価を始めた。



3 つの -OH 基で
水溶化を図る

図 2.5 グリセリンジグリシジルエーテルとアクリル酸の反応

結果として水酸基のみでは水溶化には至らず、次に図 2.6 に示す酸無水物に水酸基を有するアクリルモノマーを反応させ、アクリル基の導入と同時にカルボキシル基を持たせ、アルカリ可溶化をはかった。単官能モノマーとしてテトラヒドロフタル酸無水物、二官能モノマー試作原料としてベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物に 2-ヒドロキシエチルアクリレート（一部図表で HEA と略す）反応させたものを合成した。出来た樹脂は、1 wt% の Na_2CO_3 水溶液に容易に溶解したが、酸価が高く、光硬化した塗膜の表面まで溶解する結果となった。

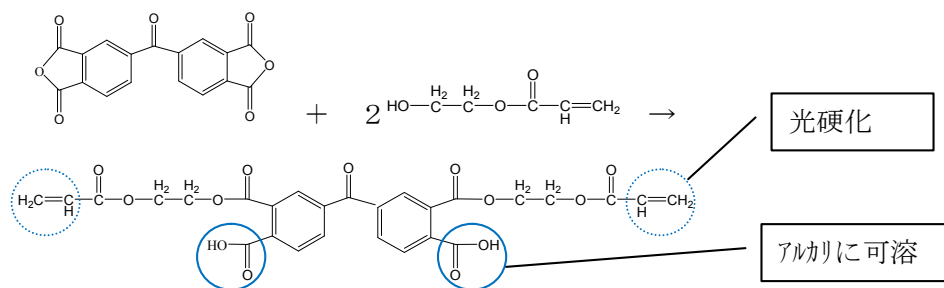


図 2.6 ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物に HEA を反応

そこで、エポキシ樹脂にアクリル酸を反応させ、生じた水酸基に酸無水物を反応させる合成方法で、酸無水物の種類と付加量により樹脂の酸価調整が可能なエポキシアクリレート酸無水物付加の検討を行った。メイン樹脂にビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いてアクリル酸を反応させ、生じた水酸基に酸無水物（マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸）を反応させた例を図 2.7 に示す。

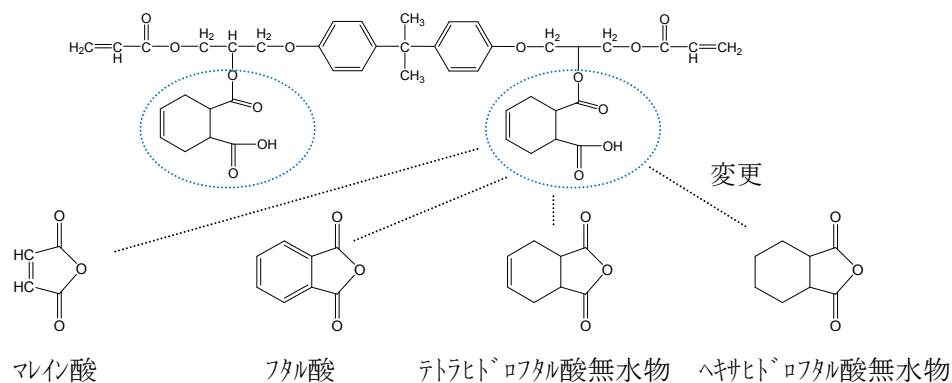


図 2.7 ビスフェノール A 型エポキシアクリレートの酸無水物変更

さらに、硬化性を向上させる目的で、出発原料としての多官能樹脂のフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いた反応を図 2.8 に示す。

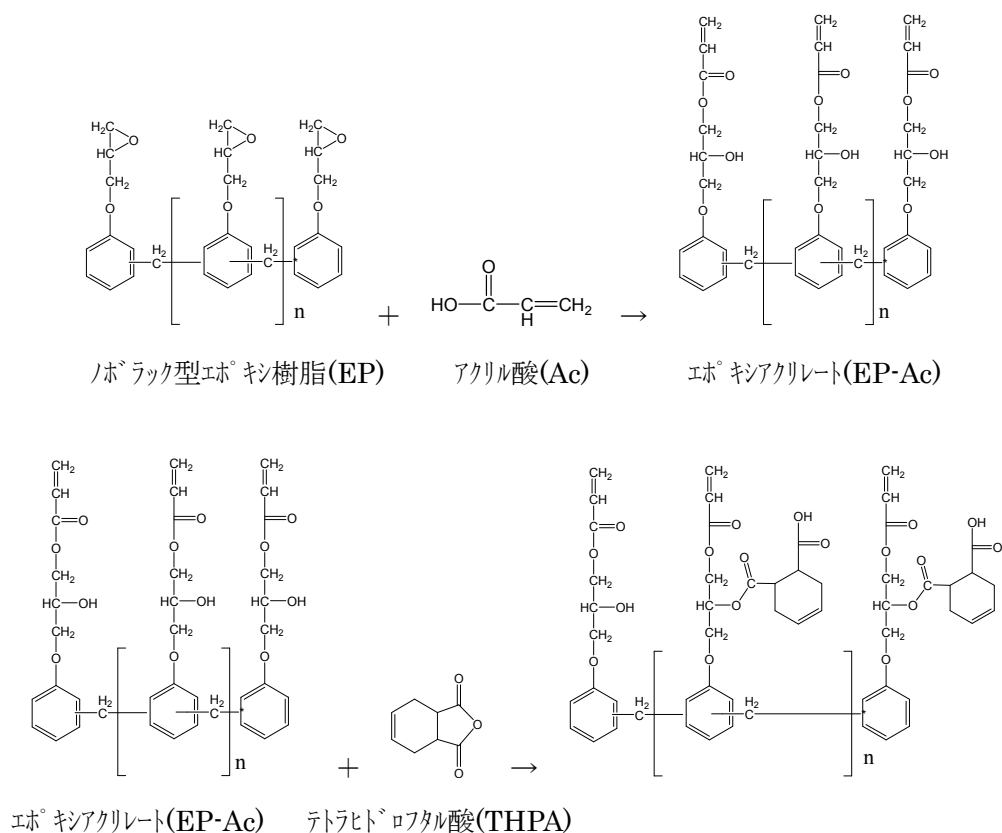


図 2.8 フェノールノボラック型エポキシ樹脂アクリレート酸無水物付加

その他、スチレンマレイン酸樹脂に水酸基含有モノマーを反応させた例を図 2.9 に示す。さらに光硬化性を向上させる目的で二重結合量を多く導入する例として、予め水酸基を有する多官能モノマーを合成して共重合樹脂に反応させる例を図 2.10 に示す。

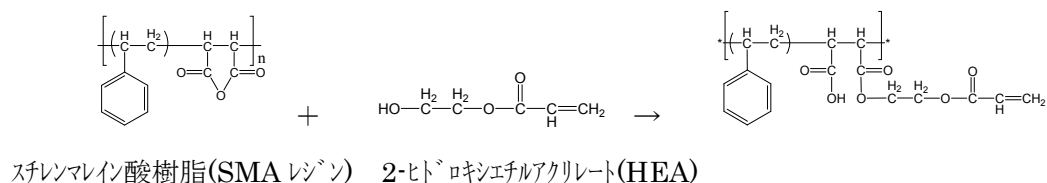


図 2.9 スチレン無水マレイン酸樹脂+HEA (単官能モノマー)

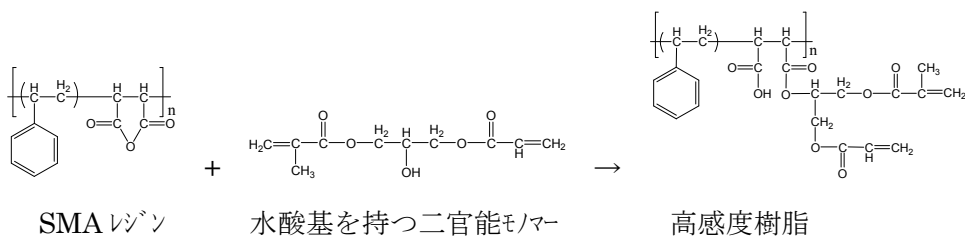
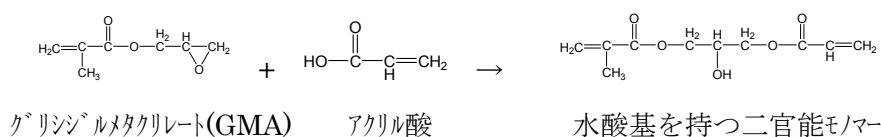


図 2.10 スチレン無水マレイン酸樹脂+GMA+アクリル酸 (二官能モノマー)

表 2.4 樹脂、モノマーの予備評価結果

	光硬化性	現像性	耐現像液	傾向
グリセリン AA	不十分	難溶	硬化塗膜剥れ	利点なし
ベンゾフェノンテトラカルボン酸	不十分	良好	硬化塗膜剥れ	アルカリ溶解性優れる
ビス A MA	不十分	良好	硬化塗膜剥れ	過剰な溶解性
PA	↕	↕	良好	昇華し易く合成バツキ
THPA	↕	↕	良好	
HHPA	良好	不十分	良好	
ノボラック	良好	良好	良好	バランス良好
共重合樹脂	良好	不十分	良好	希釈剤多く必要

図 2.5 から 2.10 まで合成した樹脂の大まかな評価結果を表 2.4 に示す。単官能、二官能の材料は光硬化性が悪く、また、高分子量のポリマーについては、多量の希釈剤としてのモノマーを添加しなければならなかったため、今回もっとも硬化性が良好だったノボラック型エポキシ樹脂に絞り、表 2.5 に示すノボラック型エポキシ樹脂と表 2.6 に示す酸無水物を用いて以降の評価を行った。

表 2.5 評価ノボラック型エポキシ樹脂

表示名		分類	エポキシ当量	状態または軟化点
エ ポ キ シ	N-695 (DIC)	クレゾールノボラック	209~219	軟化点 90~100℃
	DEN431 (ダウ)	フェノールノボラック	172 - 179	常温で半固形
	EP154 (三菱化学)	フェノールノボラック	176~180	常温で固形
	N-775 (DIC)	フェノールノボラック	184 - 194	軟化点 70~80℃

表 2.6 評価酸無水物

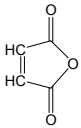
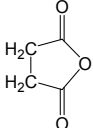
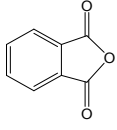
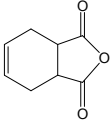
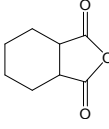
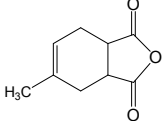
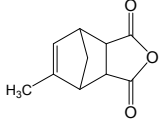
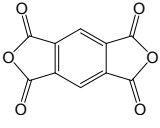
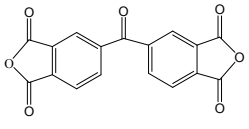
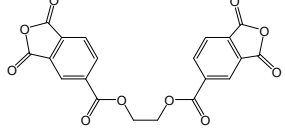
酸 無 水 物	略語 (化学名)	構造式	略語 (化学名)	構造式
	MA (無水マレイン酸)		SA (無水コハク酸)	
	PA (無水フタル酸)		THPA (テトラヒドロ無水フタル酸)	
	HHPA (無水ヘキサヒドロフタル酸)		M-570 (メチルテトラヒドロフタル酸無水物)	
	MCD(メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物)		PMDA (ピロメリット酸無水物)	
	BPDA (ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物)		TMEG (エチレングリコールビストリメリテート)	

表 2.5 に示すノボラック型エポキシ樹脂と表 2.6 に示す酸無水物を用いて合成した樹脂を表 2.7 の組成で量り取った後、予備攪拌を行い、井上製作所製 3 本ロールミルにて分散加工をおこなった。次いで、銅張積層板に 0~0.5mm 程度の厚さに組成物をへら塗りし、オーク製作所のジェットプリンターのガラス上に基板を貼り付けて照射時間を 5 秒毎変えて露光を行った。感光させた塗膜が完全硬化した時間を光硬化性の目安として、その結果を表 2.8 に示す。また、現像性については、1wt%

Na₂CO₃ 水溶液に未露光の塗工物を浸漬し目視にて状態を確認し、5 段階評価をおこなった。

表 2.7 樹脂評価用インキ組成物

分類	原料名	配合量	分類	原料名	配合量
樹脂	試験樹脂	10.0	エポキシ樹脂	TEPIC	4.5
フィラー	タルク	5.0	アクリルモノマー	100MFA	1.5
光重合開始剤	イルガキュア 651	0.25	アクリルモノマー	HEA	4.0
増感剤	DAA	0.5	アクリルモノマー	3EGA	1.0
増感剤	DETX	0.25	消泡剤	ポリフロ-No.90	0.2
硬化触媒	2P4BHz	0.125	着色顔料	フタロシアニンブルー	0.16
硬化触媒	ジブチルアミン	0.125			

2P4BHz：四国化成製 2-フェニル 4-ベンジルイミダゾール

TEPIC：日産化学社製 トリスエポキシプロピルイソシナヌレート

100MFA：トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート

3EGA：トリエチレングリコールジアクリレート

ポリフロ-No.90：共栄社油脂性消泡・レベリング剤

樹脂の合成時に使用したアクリルモノマーは、光硬化性の良好な TMPTA と水溶性のポリエチレングリコールをアクリル化したモノマー#400A の 2 点を組み合わせて使用した。

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート

#400A：ポリエチレングリコール（#400 相当）のアクリレート

表 2.8 ノボラック型エポキシ樹脂と酸無水物の影響調査結果

No.	エポキシ樹脂	酸無水物（-OH に対する当量）	TMPTA	#400A	光硬化性	現像性
155	N-695	PA（0.7 モル）	25%	25%	500 mJ	3
156	N-695	THPA（0.7 モル）	25%	25%	400 mJ	2
157	N-695	HHPA（0.7 モル）	25%	25%	400 mJ	2
158	N-695	B-570（0.7 モル）	25%	25%	400 mJ	3
159	N-695	MCD（0.7 モル）	25%	25%	300 mJ	5
160	N-695	MA（0.7 モル）	25%	25%	600mJ<	5
161	N-695	SA（0.7 モル）	25%	25%	600mJ<	5
162	DEN431	PA(0.5 モル)/PMDA(0.1 モル)	17.5%	17.5%	600mJ<	4
163	DEN431	THPA(0.5 モル)/PMDA(0.1 モル)	17.5%	17.5%	350 mJ	2

164	DEN431	B-570(0.5 モル)/PMDA(0.1 モル)	17.5%	17.5%	400 mJ	3
165	DEN431	PA(0.5 モル)、BPDA(0.1 モル)	17.5%	17.5%	350 mJ	3
166	DEN431	THPA(0.5 モル)、BPDA(0.1 モル)	17.5%	17.5%	350 mJ	2
167	DEN431	B-570(0.5 モル)、BPDA(0.1 モル)	17.5%	17.5%	300 mJ	1
168	DEN431	PA(0.5 モル)、TMEG(0.1 モル)	17.5%	17.5%	400 mJ	1
169	DEN431	THPA(0.5 モル)、TMEG(0.1 モル)	17.5%	17.5%	350 mJ	1
170	DEN431	B-570(0.5 モル)、TMEG(0.1 モル)	17.5%	17.5%	400 mJ	1
171	EP154	PA(0.5 モル)/PMDA(0.1 モル)	20%	20%	—	—
172	EP154	THPA(0.5 モル)/PMDA(0.1 モル)	20%	20%	350 mJ	5
173	EP154	B-570(0.5 モル)/PMDA(0.1 モル)	20%	20%	350 mJ	5
174	EP154	PA(0.5 モル)/BPDA(0.1 モル)	20%	20%	—	—
175	EP154	THPA(0.5 モル)/BPDA(0.1 モル)	20%	20%	300 mJ	5
176	EP154	B-570(0.5 モル)/BPTA(0.1 モル)	20%	20%	300 mJ	5
177	EP154	PA(0.5 モル)/TMEG(0.1 モル)	20%	20%	400 mJ	2
178	EP154	THPA(0.5 モル)/TMEG(0.1 モル)	20%	20%	350 mJ	4
179	EP154	B-570(0.5 モル)/TMEG(0.1 モル)	20%	20%	400 mJ	5
180	N-775	PA (0.7 モル)	20%	20%	400 mJ	1
181	N-775	THPA (0.7 モル)	20%	20%	300 mJ	1
182	N-775	HHPA (0.7 モル)	20%	20%	300 mJ	1
183	N-775	B-570 (0.7 モル)	20%	20%	300 mJ	1
184	N-775	MCD (0.7 モル)	20%	20%	300 mJ	4
185	N-775	MA (0.7 モル)	20%	20%	400 mJ	5
186	N-775	SA (0.7 モル)	20%	20%	400 mJ	1
187	N-775	THPA(0.6 モル)/PMDA(0.05 モル)	20%	20%	300 mJ	1
188	N-775	B-570(0.6 モル)/PMDA(0.05 モル)	20%	20%	300 mJ	1
189	N-775	THPA(0.6 モル)/BPDA(0.05 モル)	20%	20%	300 mJ	1
190	N-775	B-570(0.6 モル)/BPDA(0.05 モル)	20%	20%	300 mJ	5

光硬化性：超高圧水銀灯のジェットプリンター（照度 10mW/cm²）の光源を用いて、50mJ/cm²

毎に照射時間を変えて感光させた塗膜が完全硬化した時間を確認

現像性：1wt%Na₂CO₃ 水溶液に未露光の塗工物を浸漬し目視にて以下 5 段階評価とした。

5：完全溶解　　4：少量の残渣　　3：半溶解　　2：若干溶解　　1：膨潤のみ

図 2.7 のノボラック型エポキシ樹脂と酸無水物の影響調査結果から以下の傾向が確認された。

光硬化性：MA、SA<PA<THPA、HHPA、B-570、MCD

クレゾールノボラック<フェノールノボラック

現像性：MA>MCD>SA>B-570、PA>THPA、HHPA

クレゾールノボラック>フェノールノボラック

ここまでの樹脂評価は浸漬による評価であり、スプレーを使用した際には現像性状態は良くなることから以上の傾向を基に光硬化性を重視し、メイン樹脂にフェノールノボラック型エポキシ樹脂、酸無水物にテトラヒドロフタル酸を使用して樹脂を合成し、2.2.3 以降のフィラーや後から混合するエポキシ樹脂の評価を行った。

具体的な実験方法は、500cc 三口セパラブルフラスコにフェノールノボラック型エポキシ樹脂（ダウケミカル DEN-431 エポキシ当量 175）を 116.7g 量り取り、ここにアクリル酸 52.8g（1.1 当量）とフェノチアジン 0.07g、テトラメチルアンモニウムクロライド 0.2 g を加え、還流条件下、ゲル化防止[7]のため空気 0.5ℓ/min を吹き込みながら 105℃で 6 時間撹拌を行った。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸との反応を IR スペクトルで確認したものを図 2.11 に示す。105℃4 時間でアクリル酸由来のカルボキシル基の 1710cm⁻¹ 付近のピークが消失し、6 時間後でも大きく変化がなかったため、この条件で反応はほぼ終了したものとした。

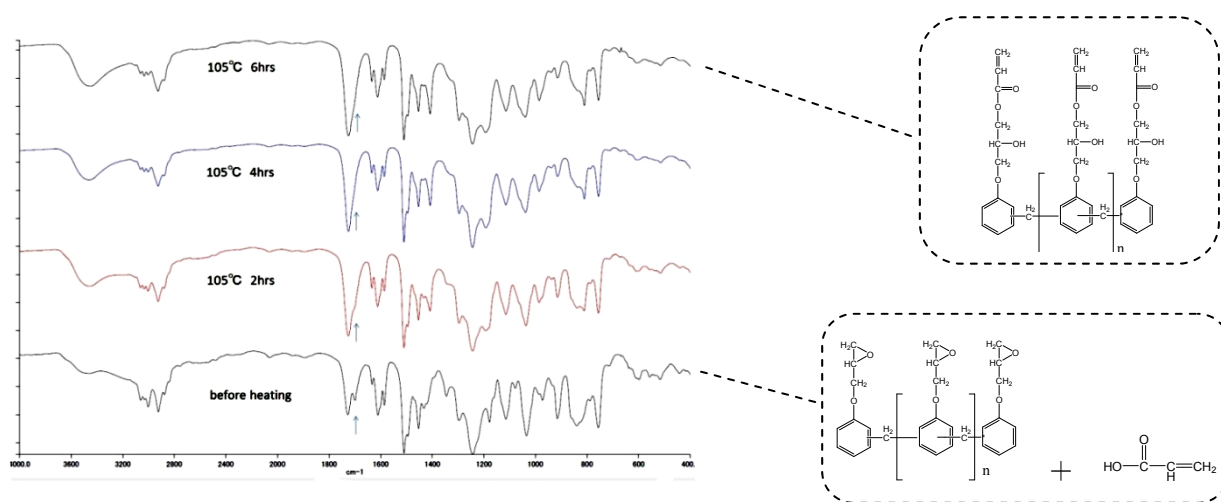


図 2.11 FT-IR によるノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応状態の確認

次いで、無水テトラヒドロフタル酸 91.2g（水酸基に対して 0.6 当量）を加え、100℃で 6 時間の撹拌を行った。その IR チャートを図 2.12 に示す。エポキシ基とアクリル酸が反応してできた樹脂の水酸基と無水テトラヒドロフタル酸との反応は、酸無水物特有の 1780cm^{-1} 付近および $1830, 1860\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの消失で反応を確認した。

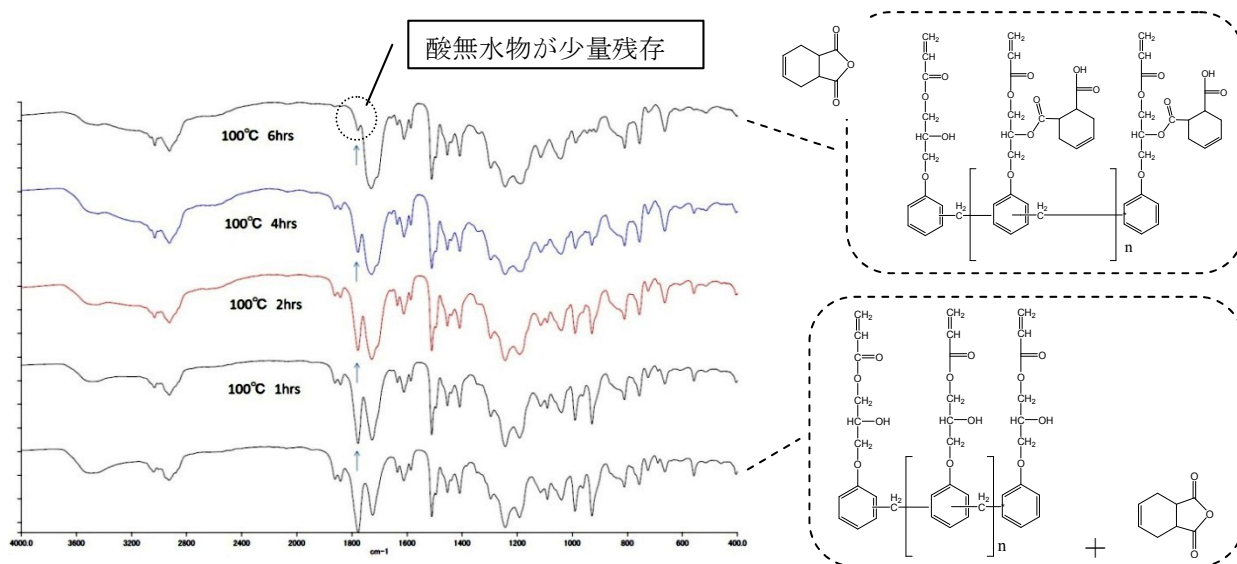


図 2.12 FT-IR によるノボラック型エポキシアクリレートと無水 THPA の反応確認

今回の主反応である二級の水酸基と酸無水物との反応を 100℃で 6 時間行った後、希釈剤として一級の水酸基を有するヒドロキシエチルアクリレート HEA130g を加え、撹拌しながら常温で自然冷却を行い、常温で液体の樹脂組成物を作製した。出来た樹脂の酸価は 91mgKOH/g であった。

後から加えた希釈剤 HEA は一級の水酸基を有するため、少量残存した無水テトラヒドロフタル酸は容易に HEA と反応し図 2.13 で示すカルボキシル基含有単官能モノマーを含む樹脂混合物となる。この反応は図 2.14 の酸無水物特有の 1860cm^{-1} 付近のピークの消失から確認できる。

メイン樹脂の選定において、高分子量の樹脂の場合、液状化するために多量の反応性希釈剤が必要となる。ここで、無溶剤化を前提とした樹脂の選定においては、アルカリ現像液への溶解性と光硬化性のバランスから核体数の大きくないノボラックタイプのエポキシ樹脂とアクリル酸を反応させ、生じた水酸基に酸無水物を反応させた樹脂を一級水酸基含有モノマーで希釈した。

通常、酸無水物を使用する場合には、水分や水酸基含有溶剤等を避けていたが、今回、反応の終了間際に水酸基含有モノマーを加えることにより、無溶剤で低粘度な樹脂を得ると同時に未反応の THPA を精製分離することなくアルカリ溶解光硬化性モノマーとして有効活用することができた。

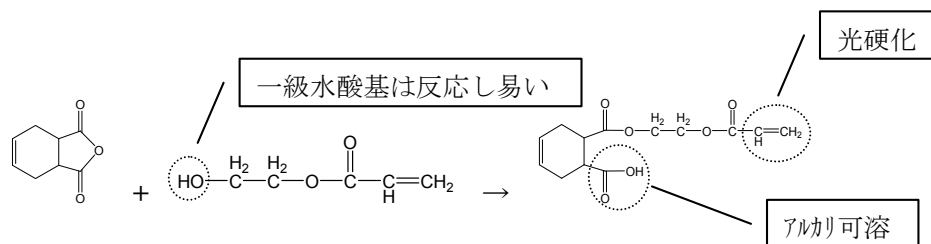


図 2.13 残留 THPA 無水物と HEA の反応

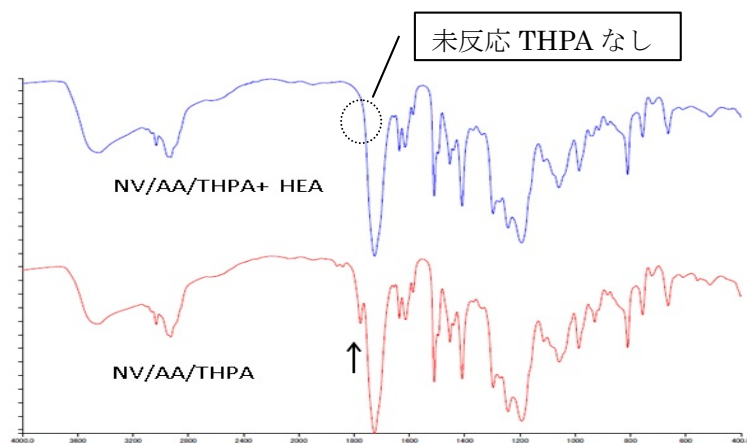


図 2.14 FT-IR による残留 THPA 無水物と HEA の反応確認

2.2.3 反応性希釈剤の検討

有機溶剤を使用しない組成物を作製するためには、低粘度の光または熱による反応性希釈剤が必要であり、種類も多く光硬化性の良い表 2.9 に示すアクリルモノマーを中心に、光硬化性、アルカリ水溶液への溶解性について検討した。

表 2.9 試験に使用したアクリルモノマー

	略語	化学名	構造式
単官能	HEA	ヒドロキシエチルアクリレート	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	HEMA	ヒドロキシエチルメタクリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	POA	フェノキシエチルアクリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

	THF-A	テトラヒドロフルフリルアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
	M-90G	メトキシポリエチレングリコール #400 メタクリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\right)_9-\text{O}-\text{CH}_3$
	130AA	メトキシエチレングリコールモノア クリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\right)_9-\text{CH}_3$
	フォトマー 4039	フェノールエトキシレートモノアク リレート [8]	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\right)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ [9]
二 官 能	3EGA	トリエチレングリコールジアクリレ ート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\right)_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	A-200	ポリエチレングリコール#200 ジア クリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\right)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	A-400	ポリエチレングリコール#400 ジア クリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\right)_9-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	701A	2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシ プロピルメタクリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	MANDA	ヒドロキシピバリン酸 ネオペンチ ルグリコールジアクリレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
三 官 能	TMPTA	トリメチロールプロパントリアクリ レート	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	100MFA	トリメチロールプロパントリグリシ ジルエーテルトリアクリレート	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	4072	3 PO変性トリメチロールプロパン トリアクリレート	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ [9]
多 官 能	PETA	ペンタエリスリトールテトラアクリ レート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
	DPHA	ジペンタエリスリトールヘキサアク リレート	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$

評価に使用したソルダーレジスト組成物を表 2.10、その評価結果を表 2.11 に示す。

プリント基板に液状塗布可能とするための反応性希釈剤として、水溶性モノマー、アルカリ可溶性モノマー、疎水性モノマー等の添加を行ったところ、必ずしも現像液に可溶成分である必要がない事が確認された。

多官能モノマーの方が光硬化性が良い傾向ではあったが、単官能モノマーでも HEA に関しては優れた硬化性が得られた。

表 2.10 光硬化性モノマー評価用インキ組成物

分類	原料名	配合量	分類	原料名	配合量
光硬化性モノマー	表 2.9 のモノマー	5.0	エポキシ樹脂	TEPIC	4.5
2.2.2 合成樹脂	PN/AA/THPA	7.5	アクリルモノマー	100MFA	1.0
フィラー	タルク	2.5	アクリルモノマー	HEA	1.5
光重合開始剤	イルガキュア 651	0.5	消泡剤	ポリフロ-No.90	0.1
硬化触媒	2P4BHz	0.125	着色顔料	フタロシアニンブルー	0.16
硬化触媒	ジシアンジアミド	0.125			

表 2.11 光硬化性モノマー評価結果

モノマー名		希釈 ^{※1} 効果	光硬化性 ^{※2} (mJ/cm ²)			現像性 1wt%Na ₂ CO ₃	耐 現 像 液性	耐熱
			300	600	900			
単官能	HEA	大	○	○	—	○	○	○
	HEMA	大	×	×	△	○	×	×
	POA	大	△	○	—	○	○	△
	THF-A	大	△	○	—	○	△	△
二官能	3EGA	大	△	○	—	○	△	△
	A-200	大	△	△	○	○	×	×
	MANDA	中	×	△	○	△	△	△
三官能	TMPTA	中	△	○	—	△	△	○
	4072	中	△	△	○	△	△	○
	100MFA	中	△	△	○	△	△	○
多官能	PETA	小	○	○	—	△	△	○
	DPHA	小	○	○	—	○	○	○

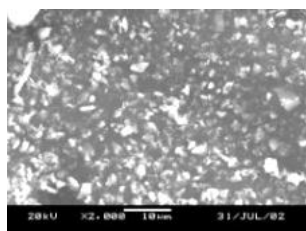
※1 希釈効果：低粘度化が可能 大 ⇔ 中 ⇔ 小 主組成物に加えても粘度が変わらない

※2 光硬化性：オーク製作所製超高压水銀灯ジェットプリンターを使用、所定の光量で露光したサンプルで表面硬化の状態を指で触れ確認

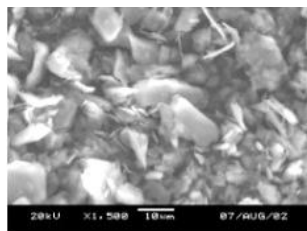
2.2.4 フィラー、エポキシ樹脂の検討

プリント配線板に対しスクリーン印刷塗布を容易にするとともに、物性向上を目的とした充填剤としてのフィラー、エポキシ樹脂の検討をおこなった。

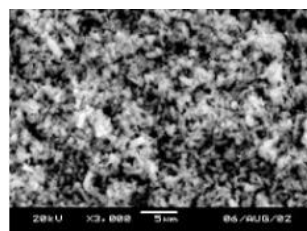
フィラーとして、表面硬度の高い粉砕シリカ、密着性の良好なタルク、表面光沢に優れる硫酸バリウムを選択した。



粉砕シリカ



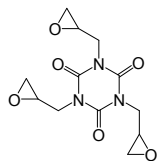
タルク



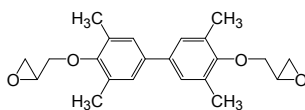
硫酸バリウム

図 2.15 フィラーの電子顕微鏡写真

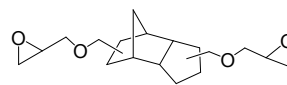
エポキシ樹脂として、図 2.16 に示す高耐熱のイソシアネート型エポキシ樹脂、封止剤として実績のあるビフェニル型エポキシ樹脂、液状で密着性に優れる低粘度ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を評価し、次項 2.3 ソルダーレジスト評価膜の作製方法、2.4 にソルダーレジストとしての特性評価結果を示す。



Isocyanurate Type
(日産化学：TEPIC)



Biphenyl Type
(三菱化学：YX4000)



Dicyclopentadiene (DCPD)
(ADEKA：EP-4088L)

図 2.16 ソルダーレジスト組成物として混合評価したエポキシ樹脂

2.3.1 ソルダーレジストインキの作製方法

上記の手順で作製したフェノールノボラック型エポキシベースの感光性樹脂を用い、反応性希釈剤、フィラー、添加剤を加えての総合的評価を行った。

組成物は、表 2.12 に示すカルボキシル基を含有する光硬化性組成物と表 2.13 のエポキシ樹脂を含む熱硬化組成物に分け、井上製作所製 3 本ロールミルにてそれぞれの組成物を分散させた。

表 2.12 光硬化組成物

樹脂	フェノールノボラックアクリレート/THPA-HEA(2.2.2 で合成)	71.4g
充填剤	各フィラー (図 2.15)	25.0g
光重合開始剤	イルガキュア 651 (BASF 社)	3.0g
増感剤	2,4-ジエチルチオキサントン (DETX)	2.0g
増感剤	4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン (EAB)	1.0g
添加剤	ポリフローNo.90 (共栄社化学株式会社)	1.0g
着色顔料	フタロシアニンブルー	0.3g
着色顔料	Pigment Yellow 147	0.3g

表 2.13 熱硬化成分を含む組成物

エポキシ樹脂	図 2.16 のエポキシ樹脂	20.0g
エポキシ樹脂	EGDGE (j ER 828)	5.0g
アクリルモノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10.0g
アクリルモノマー	ヒドロキシエチルアクリレート	5.0g

2.3.2 ソルダーレジスト塗膜の作製方法

次に、二液を混合し、予め $35\mu\text{m}$ の銅箔をパターンエッチングした銅張積層板上にスクリーン印刷で塗布を行った。乾燥させることなく、図 2.17(b)のような簡易的な治具を作り組成物上に 0.8mm のギャップを設けてフィルムをセットし、オーク製作所のメタルハライドランプ露光機 HMW-680GW にて簡易的に所定の光量を照射した。

その後、 30°C 1 wt%の炭酸ナトリウム水溶液を用いスプレー圧 0.2MPa で 60 秒、循環水洗 20 秒、流水で 20 秒の条件で現像を行い、熱風循環式乾燥炉で 150°C 60 分のポストキュアを行ったもので後の特性評価を実施した。

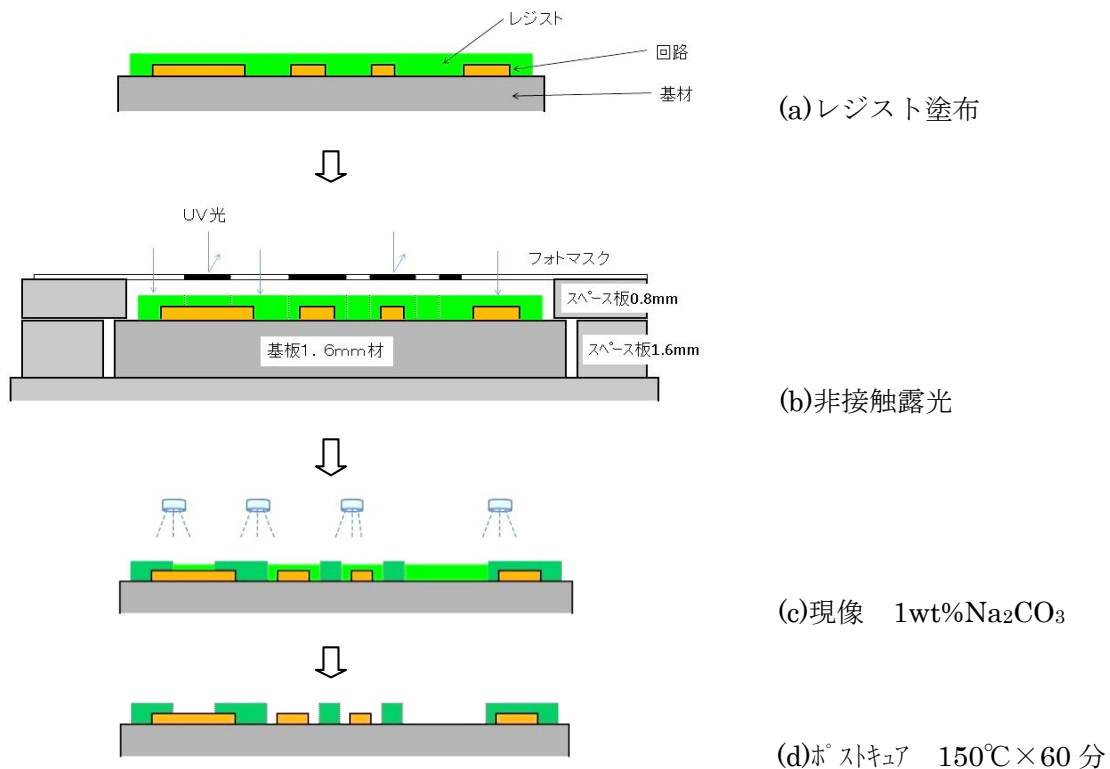


図 2.17 簡易的な非接触露光試験

2.4 ソルダーレジスト塗膜の物性評価

現像槽に基板が 60 秒入っているようにアルカリ現像機のコンベア速度を調整し、基板投入口で現像液が基板に当たり始めてからレジストが溶解して下地の基材が露出するまでの時間を目視測定し、ブレイクポイントとした。

感度については、フィルム上にコダック社製ステップタブレット T-14 を貼付け、表 2.14 の露光量にて露光後、60 秒の現像条件にて塗膜が膜状に残存した段数を感度とした。

表面光沢については、BYK Gardners 社製 micro-gloss を使用し、60° での光沢度を測定した。

表面硬度の測定は、硬度の異なる鉛筆を用い下地に達しない鉛筆の芯の硬さで評価し、密着性については、クロスカッターを使用した。

はんだ耐熱性は、ロジン系のフラックスを塗布後に 260℃のはんだ浴に図 2.18 に示す試験基板を 30 秒間浮かべ、塗膜の剥れ、レジスト膜へのはんだのもぐり込みの有無を確認した。




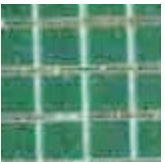
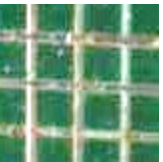







図 2.18 はんだ耐熱試験槽とテストパターン

2.4.1 評価結果および考察

表 2.14 にフィラー、エポキシ樹脂を変更して作製した基板の一般特性、表 2.13 に電気特性、表 2.14 にステッパーを使用して露光した際の解像性結果を示す。

表 2.14 評価結果（フィラー、エポキシ変更）

	Silica	Talc	BaSO ₄		
Epoxy Resins	Isocyanurate Type			Biphenyl Type	DCPD Type
ブレイクポイント	8 秒	9 秒	8 秒	10 秒	7 秒
感度 500mJ	5	3	4	4	2
1000mJ	6	4	5	4	4
1500mJ	6	5	5	5	4
Gloss 500mJ	25	13	38	26	51
1000mJ	36	26	51	35	66
1500mJ	45	39	58	39	77
鉛筆硬度 ※1	5H	3H	4H	3H	5H
密着性	100/100 	100/100 	100/100 	100/100 	100/100 
はんだ耐熱性	3cycle Pass  30sec × 3cycle	3cycle Pass  30sec × 3cycle	3cycle Pass  30sec × 3cycle	30sec Pass  30sec × 2cycle	30sec Pass  30sec × 2cycle
その他	凝集物発生				

※1 : JIS K5600-5-4・ISO15184・ASTM D3363

ブレイクポイントについては、スプレー圧の影響で浸漬現像に比べ、非常に短いブレイクポイント時間となった。はんだ耐熱性については、260℃、30 秒の条件で異常は確認されなかったが、さらに繰り返しはんだ耐熱性を確認すると、2 官能のビフェニルタイプとジシクロペンタジエンタイプのエポキシ樹脂については 2 サイクル目ではんだのもぐりが発生した。3 官能のイソシアヌレート型エポキシ樹脂については 3 サイクルでももぐりは発生しない結果となった。

現像で不要な部分を除去後、後加熱を行うことにより、図 2.19 に示すような感光性樹脂のカルボ

キシル基と後から組成物として加えたエポキシ樹脂が反応し、高架橋物になる事から耐熱性に優れたソルダーレジスト膜が得られる。[10]

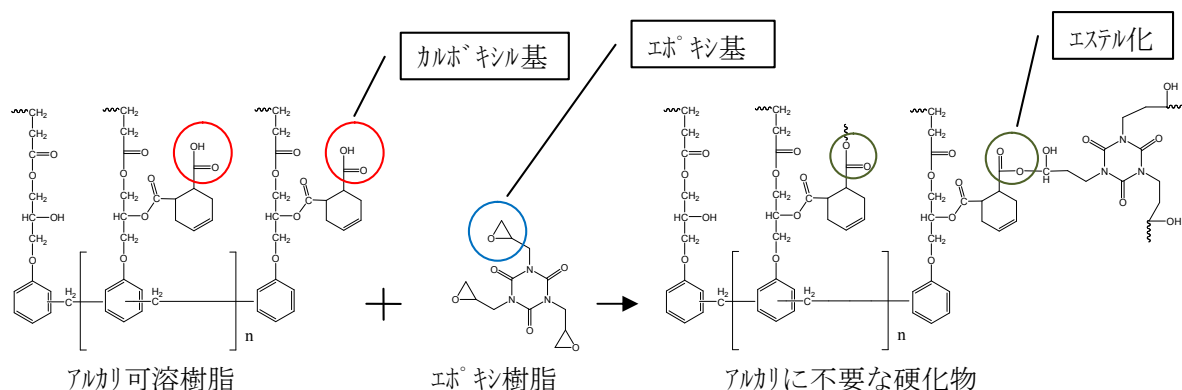


図 2.19 ポストキュア（後加熱）によるカルボキシル基とエポキシ基の反応

2.4.2 電気特性の確認

ソルダーレジストの重要な特性の一つである電気特性について、前項と同じ組成物のフィラー、エポキシ樹脂変更品について確認試験を行った。

絶縁抵抗評価用基板は、図 2.20 のような楕形パターンに 100 メッシュテトロン版を使用して、楕形パターン上にレジストを塗布し、図 2.17 の簡易的な非接触露光治具を用いて、オーク製作所製メタルハライド露光機 GW-680C の光源にて $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光量で露光した。次に 30°C 1wt% Na_2CO_3 現像液スプレー圧 0.2MPa の条件で 60 秒の現像を行った後、 150°C の熱風循環式乾燥炉で 60 分間の後硬化を行うことにより絶縁抵抗評価用試料を作製した。

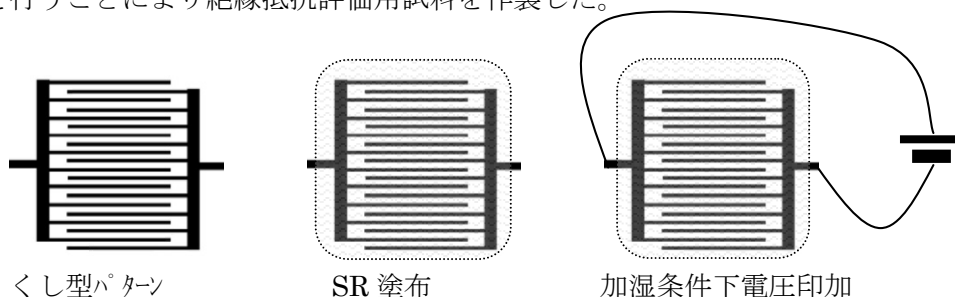


図 2.20 絶縁抵抗測定用基板

誘電率の測定に関しては、銅張積層板上にソルダーレジストを 100 メッシュテトロンのスクリーン版を使用し塗布後、オーク製作所製メタルハライド露光機 GW-680C に図 2.17 の簡易的な非接触露光治具を取り付けて $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光量で露光硬化させた後、再度硬化したソルダーレジスト膜の上にソルダーレジストを塗布し露光硬化する工程を 3 回繰り返した。 30°C 1wt% Na_2CO_3 現像液スプレー圧 0.2MPa の条件で 60 秒の現像を行った後、 150°C の熱風循環式乾燥炉で 60 分間の硬化

を行った。

銅箔上に形成された solder レジスト膜の上に、図 2.21 に示すガイド付き円形電極を印刷、硬化し、銅箔と銀ペーストを電極として比較試料を挟んだ誘電率と耐電圧の測定サンプルを作製した。

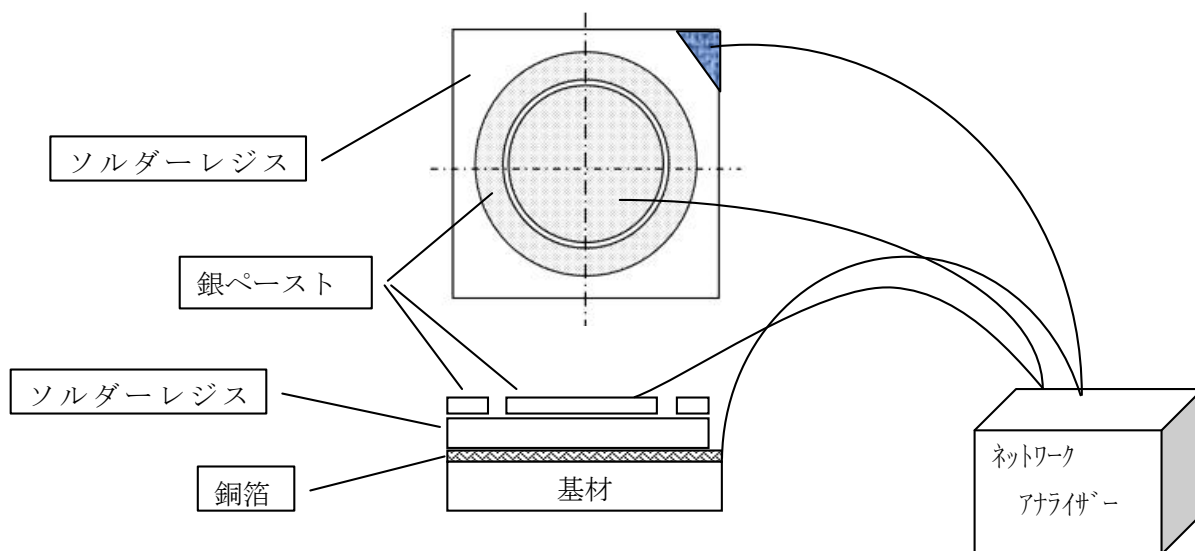


図 2.21 誘電率の測定サンプル

表 2.15 電気絶縁性評価結果（フィラー、エポキシ変更）

	Silica	BaSO ₄	Talc		
Epoxy Resins	Isocyanurate Type			Biphenyl Type	DCPD Type
絶縁抵抗値 常態 (IPC サイクル試験後※1)	1.6×10 ¹³ Ω (3.8×10 ¹¹ Ω)	1.3×10 ¹³ Ω (3.4×10 ¹¹ Ω)	2.4×10 ¹³ Ω (4.0×10 ¹¹ Ω)	1.6×10 ¹³ Ω (7.8×10 ¹¹ Ω)	1.6×10 ¹³ Ω (9.9×10 ¹¹ Ω)
耐電圧 (KV/mm)	185	111	174	167	192
比誘電率※2	3.48	4.26	3.50	3.35	3.93
誘電正接※2	0.0321	0.0342	0.0296	0.0297	0.0354

※1：IPC サイクル試験 25⇄65℃90%RH7 日後、100V 印加測定

※2：誘電率、誘電正接

プリント配線板用銅張積層板試験方法 周波数 1MHz ブリッジ法による測定

2.4.3 解像性の確認

前記特性評価用に用いた露光機は、接触露光用の露光機を用い簡易的にフィルムとレジスト間にギャップを作り紫外線を照射したものだったため、別に解像性についてののみ、ウシオ電機株式会社

の投影露光装置 UFX-2223B（ランプ 2kW）を用い、エポキシ樹脂の違いによる解像性の評価を行った。

なお、一般諸特性を確認後一か月の経時変化によりシリカを使用した光硬化組成物はゲル化、硫酸バリウムを使用したものは増粘していたため、解像性についてはタルクを使用した組成物を使用した。露光条件以外の評価基板作製条件については、前記の条件にて試験基板を作製した。

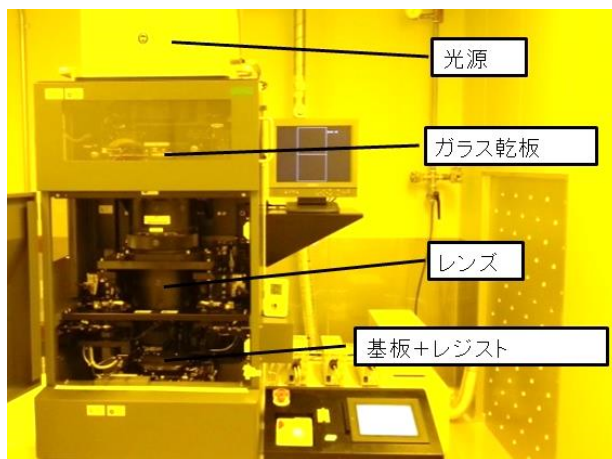
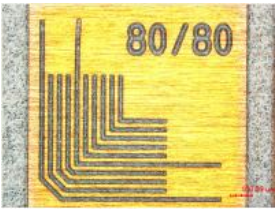
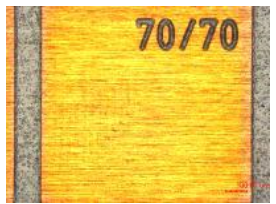


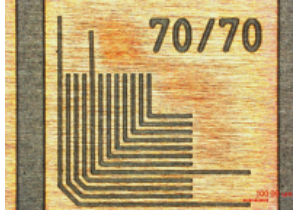

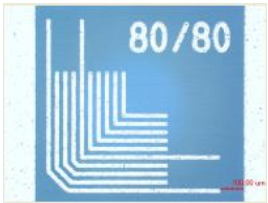

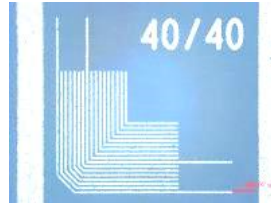

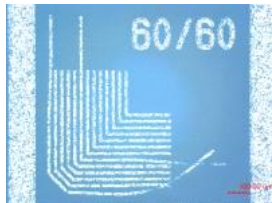
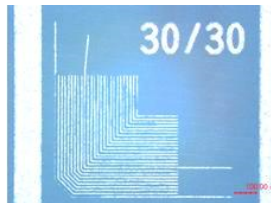


図 2.21 投影露光装置（ステッパー）

表 2.16 解像性評価結果（エポキシ樹脂の比較変更）

	イソシアネート型エポキシ樹脂	ビフェニル型エポキシ樹脂	ジシクロペンタジエンエポキシ樹脂
粘度	196 dPa・s/25℃	176 dPa・s/25℃	43 dPa・s/25℃
膜厚	29 μm	28 μm	24 μm
銅箔上 500mJ	100 μm	100 μm	90 μm
1000mJ	80 μm	80 μm	70 μm
	 	 	 

基 材 上 1000mJ	80 μ m	70 μ m	40 μ m
			
			

すべて 100 μ m 以下のレジスト残存が確認された。

2.5 結言

光ラジカル重合において酸素による重合阻害[11]は、今回のようにレジスト塗膜面が直接空気に触れる工法の場合、実用上の問題が大きい。そこでアミン化合物を組み合わせることで酸素による重合阻害を防ぐ方法[12]も報告されているが、アミン化合物を添加すると、我々の評価では表面硬化は良くなるが内部硬化が不十分な結果となった。

そこで、さらに我々は光重合開始剤にチオキサントン系とアミン系を組み合わせた 3 種類の混合系において、空気の下でも光ラジカル重合で優れた表面硬化性の組成物を作製することに成功した。さらに無溶剤化[13]を前提とした樹脂、モノマー選定においては、アルカリ現像液への溶解性と光硬化性のバランスから核体数の大きくないノボラックタイプのエポキシとアクリル酸を反応させ、できた水酸基に酸無水物を反応させた樹脂を一級水酸基含有モノマーで希釈した。今まで我々の行ってきた評価では、水酸基を有する希釈剤は使用できないと考えていたが、逆の発想で、この作業により常温での取扱いに優れた液状ワニスと調整すると同時に未反応の THPA を精製分離することなくモノマーとして有効活用することができた。

フィラーについては表面硬度、比誘電率に差が見られたが、どのフィラーも使用可能なレベルであると考えられたが、経時変化による粗粒の発生や増粘問題が発生し、組成物の安定性について検討の余地を残した。また、エポキシ樹脂の種類によりはんだフロー耐性に差が見られたが、希釈溶剤を使用しない本目的の組成物に関しては、液状のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の粘度を下げる効果は大きく本研究にとって有用な材料となった。今後、一種類のエポキシ樹脂だけでなく、プリント配線板に要求される幅広い用途に合わせた複数の組合せや使い分けを検討する予定である。

2.6 参考文献

- [1]稲垣昇司, “レジストインキ” 電子材料, 24(10),30-34,1985
- [2]加藤清視, “紫外線硬化システム” シーエムシー, p337 (1989)
- [3]R. F. Bartholomew and R. S. Davidson “The photosensitised oxidation of amines. Part I. The use of benzophenone as a sensitizer”, *J. Chem. Soc. C*, 1971, 2342-2346
- [4]Carsten Schellenberg, Clemens Auschra, Wolfgang Peter, Frank Oliver Heinrich Pirrung, Junichi Tanabe, “Water based concentrated product forms of photoinitiators made by a heterophase polymerization technique” European patent : 2035496
- [5]山岡亜夫, “感光性高分子材料” 熱硬化性樹脂, Vol.5 No.4(1984)
- [6]滝本靖之, “紫外線硬化樹脂の最近の進歩” 熱硬化性樹脂, Vol.13 No.3 (1992)
- [7]西久保忠臣, “多官能性アクリル酸エステル共存下でのエポキシ樹脂とアクリル酸の付加反応によるジアクリラートの合成” 高分子論文集 Vol.35,No.10,pp.673-675(Oct.1978)
- [8]ウィリアム・カール・スマザーズ, “光重合性組成物用の可視域光増感剤” 特開平 5-239116
- [9]岸本芳男, “市販感光性樹脂素材とその配合による感光性樹脂実験例”
- [10]釜菴裕一, 稲垣昇司, “レジストインキ組成物” 特許第 1799319 号
- [11]山下宏, “紫外線硬化型塗料の特性と応用” 日本印刷学会誌, 第 26 巻第 3 号 (1991)
- [12]V. D. McGinniss, T. Prover, C. Kuo, and A. Gallopo, “Polymerization of methacrylate Photoinitiated by 4,4'-Bis(N,N-diethylamino)benzophenone.” *American Chemical Society*, 11,No.2,March-April 1978
- [13]Karl Dietz,“Solvent Use and Transition to Aqueous Processing in PCB Fabrication and Assembly” The PCB Magazine, P.78-81, April 2013

第三章 接触露光方式ソルダーレジストインキの開発と特性評価

3.1 緒言

第2章で検討した無溶剤非接触露光方式については、投影露光装置が高価なことから、基板製造メーカーでは普及が進まず、大面積を一括して露光可能な接触露光装置が量産ラインでは現在主流となっている。接触露光方式アルカリ現像型ソルダーレジストは、アクリル基のラジカル重合により画像を形成後、エポキシ樹脂の熱架橋反応を用い物理特性を発現させており、今回、特徴ある3種のエポキシ樹脂を基本骨格としたアルカリ可溶感光性樹脂を合成し、更に後から加えるエポキシ樹脂も同種類の物を組合せ、その諸特性を確認した。

樹脂の合成に関して、アクリル樹脂はゲル化を起こし易く、反応時に重合禁止剤を使用するが、重合禁止剤を多用し、出来た樹脂中に残存した場合は、光硬化性まで低下する可能性がある。今回、光硬化性を低下させずゲル化防止のみに効果を示す重合禁止剤の調査をおこなった。

接触露光方式[1]は、図3.1のように溶剤を含んだソルダーレジストを基板に塗布し、溶剤を揮発させた後にフィルムを直接レジスト面に密着させる。そのため、ソルダーレジストは溶剤揮発後にタックフリー[2]にならないとソルダーレジストがフィルムに付着・転移し、作業性を著しく低下させる。よって、今回合成に使用した樹脂は、固形樹脂を選択した。

出来たソルダーレジストの評価は、一般的なソルダーレジストの評価と合わせて熱分析を行い、それぞれのエポキシ樹脂の特徴を確認した。

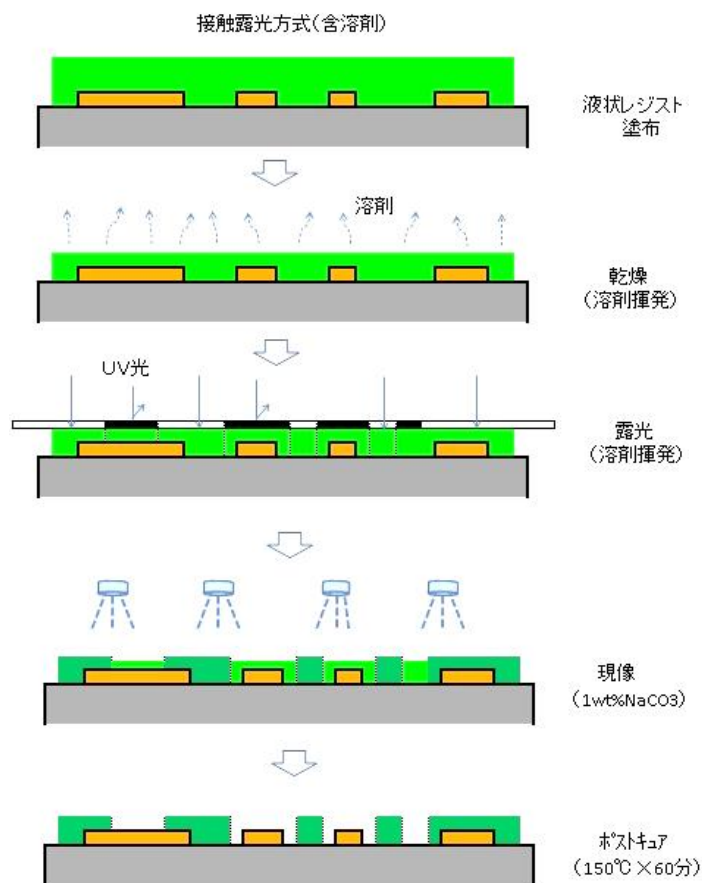


図 3.1 接触露光方式ソルダーレジストの加工工程

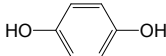
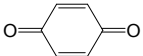
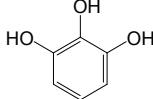
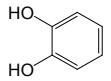
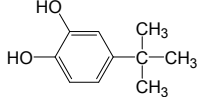
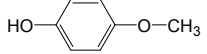
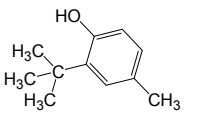
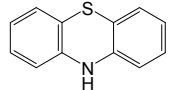
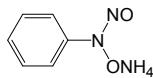
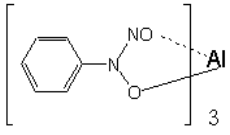
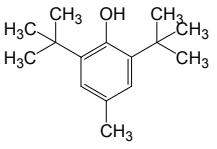
3.2 紫外線硬化樹脂の合成

3.2.1 重合禁止剤の検討

感光基としてアクリル基を導入した液状樹脂組成物であるソルダーレジストが、重合禁止剤の影響で光硬化性がどう変わるか調査するため、表 3.1 に示す重合禁止剤を既存のソルダーレジスト（太陽インキ製 PSR-4000F-1）に追添加し、内部および表面硬化を確認した。

その評価方法を図 3.2 に示す。1.6mm のガラスエポキシ基材にスクリーン印刷法でレジストの膜厚を変え塗布し、乾燥後、オーク製作所のメタルハライドランプ使用の露光装置 HMW-680W を用い、片面からのみ露光した。その後 1wt/% の Na_2CO_3 現像液にて現像し、反対面の残膜の具合により内部硬化性を比較評価した。

表 3.1 試験に使用した重合禁止剤

一般名、略名、化学名	構造	一般名、略名、化学名	構造
ハイドロキノン 1,4-Benzenediol		P-キノン 1,4-Benzoquinone	
ピロガロール 1,2,3-Trihydroxybenzene		カテコール o-Dihydroxybenzene	
TBC 4- <i>t</i> -Butylpyrocatechol		4-メトキシフェノール Hydroquinone Monomethyl Ether	
2- <i>tert</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾール 2- <i>tert</i> -Butyl-4-methylphenol		フェノチアジン Phenothiazine	
Q-1300 (和光純薬工業) Ammonium N-NitrosophenylhydroxylamineI		Q-1301 (和光純薬工業) N-Nitrosophenylhydroxylamine aluminium salt	
BHT 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol			

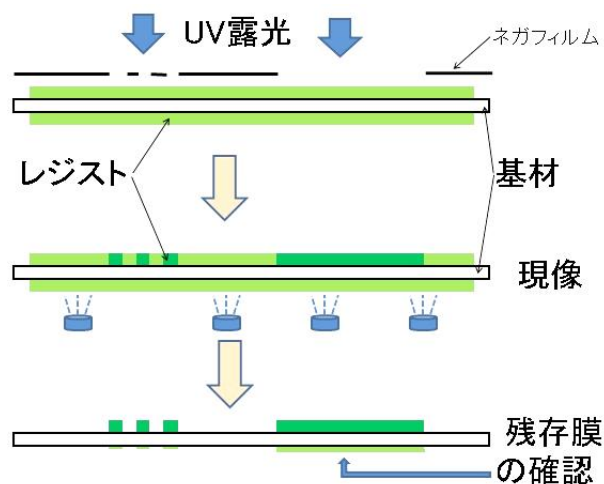


図 3.2 重合禁止剤の内部硬化性（レジスト透過後）の評価方法

ネガフィルムを通し、露光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて露光したサンプルを現像し、レジスト、ガラスエポキシ基材を通過した光で反対面のレジストがどの程度硬化したかを目視にて確認した結果を表 3.2 に示す。

表 3.2 重合禁止剤添加後の光硬化性評価結果

重合禁止剤	0.25%	0.5%	1.0%	
追加添加物なし	—	—	—	評価：5
ハイドロキノン	3	3	2	表面光沢低下
P-キノン	5	3	2	
ピロガロール	5	3	1	表面光沢低下
カテコール	3	2	2	表面光沢低下
TBC(4- <i>tert</i> -ブチルカテコール)	4	3	3	
2- <i>tert</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾール	5	4	4	
4-メトキシフェノール	5	2	3	
BHT(ブチルヒドロキシトルエン)	5	3	3	
フェノチアジン	4	4	3～4	
Q-1300（和光純薬工業）	5	4	4	
Q-1301（和光純薬工業）	3	4	3	

評価 5： $5\mu\text{m}$ 以上の硬化物が残存

評価 4： $5\mu\text{m}$ 以下の硬化物が残存

評価 3：ベタ露光部、小開口部に硬化物が残存

評価 2：ベタ露光部のみ少量の硬化物が残存

評価 1：裏面にレジストなし

今回の感光性樹脂に対し光硬化性を大きく低下させない重合禁止剤として、2-tert ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、Q-1300 が、添加量が多い場合でも比較的良好な結果が得られた。

その中で汎用性、価格を考え、フェノチアジン（3,400 円/kg）を使用し、以降の評価を行うこととした。

3.2.2 試薬

感光性樹脂の合成に使用したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 N-695（エポキシ当量 215g/eq、軟化点 96℃）、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 HP-7200（エポキシ当量 260g/eq、軟化点 60℃）、ナフタレン型 HP-4700（エポキシ当量 164g/eq、軟化点 89℃）は、DIC 社の工業品を使用した。樹脂を溶解させる溶剤として、大阪有機化学工業社製の工業品であるジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（商品名ジューキゾール CA）と出光興産社製芳香族系高沸点溶剤（商品名イブゾール#150）を使用した。Acrylic acid（以降 Ac）および 1,2,3,6-Tetrahydrophthalic anhydride（以降 THPA）には関東化学の試薬鹿 1 級を使用した。触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライドは関東化学の試薬鹿特級、重合禁止剤として精工化学社製フェノチアジンを使用した。

組成物の作製に使用した光重合開始剤として、IRGACURE 369 は BASF 社、フィラーとして堺化学工業製硫酸バリウム (BaSO₄) B-30、消泡・レベリング剤として、共栄社化学の POLYFLOW No.90、色顔料として DIC 社製フタロシアニンブルーFASTOGEN Blue FA5380 およびチバスペシャリティケミカルの Cromophtal Yellow AGR（Pigment Yellow 147）、紫外線硬化性モノマーとして日本化薬社製の Dipentaerythritol hexaacrylate（商品名 DPHA）を使用した。

3.2.3 装置

樹脂合成の反応状態を確認するために使用した赤外分光光度計としてパーキンエルマー社の FT-IR Spectrum100 を使用。

基板作製に使用した露光機は、オーク製作所製メタルハライド露光装置 HMW-680C、アルカリ現像機は東京化工機製のフルコーンノズル式の現像槽（150ℓ）1 槽、循環水洗、流水水洗各 1 槽の試験装置を使用した。

表面硬度については東洋精機製作所の鉛筆引っかき塗膜硬さ試験機（手動式）、はんだ槽は太洋電機産業社の POT-400C 型を使用、はんだは、千住金属工業社製 ECO SOLDER M705(96.5Sn-3.0Ag-0.5Cu)を使用した。はんだ耐熱の試験装置を図 3.3、試験基板を図 3.4 に示す。



図 3.3 はんだ槽

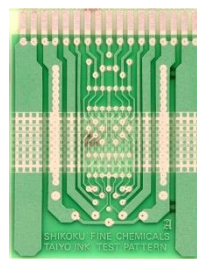


図 3.4 試験基板

3.2.4 アルカリ可溶感光性樹脂の合成

主骨格となるエポキシ樹脂を図 3.5 に示すクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、高耐熱、低吸水率のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂[3]、高 Tg のナフタレン型エポキシ樹脂[4]、に変更し、それぞれ光硬化基の導入としてアクリル酸、アルカリ可溶化させるために酸無水物付加を行った。

その反応をノボラック型エポキシ樹脂を例にとり、図 3.6 に示す。

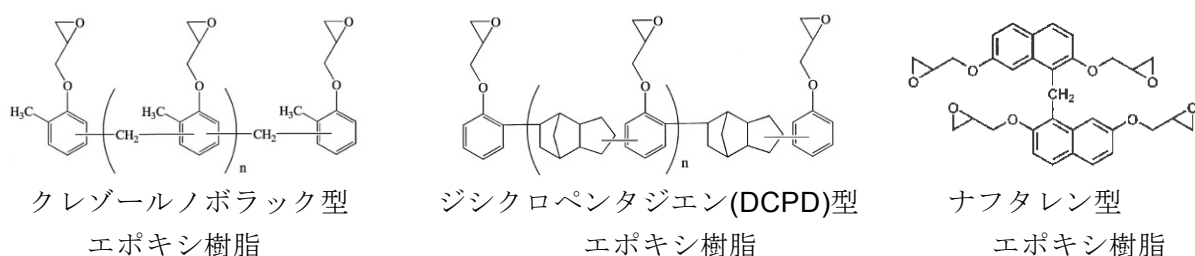


図 3.5 試験エポキシ樹脂

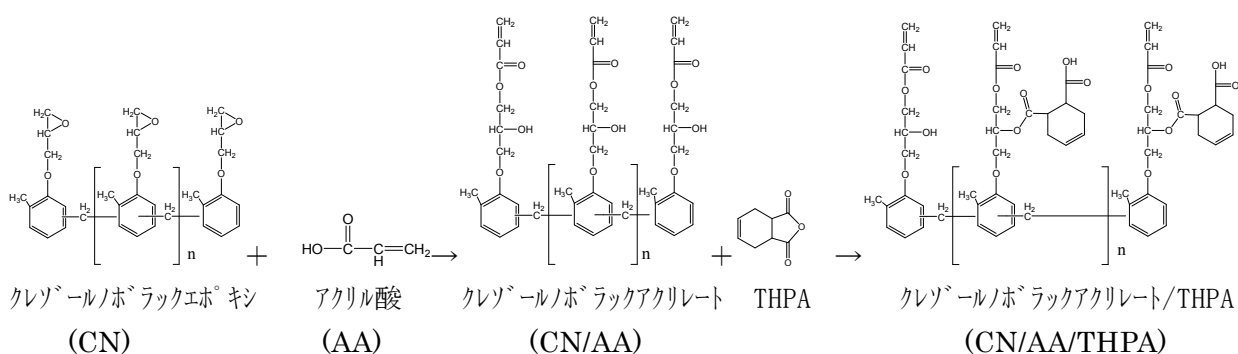


図 3.6 エポキシ樹脂のアクリル化および酸無水物付加

図 3.5 で例に挙げたエポキシ樹脂のエポキシ当量に対し 1.1 当量のアクリル酸、反応により発生した水酸基に対し 0.6 当量の酸無水物を反応させ、アルカリ可溶性の感光性樹脂を合成した。

具体的な実験方法は、500cc 三口セパラブルフラスコに試験樹脂（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）を 108g 量り取り、ここにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 135g を加え加熱溶解した後、アクリル酸 39.6g（1.1 当量）とフェノチアジン 0.10g とテトラメチルアンモニウムクロライド 0.15g を加え、還流条件下、ゲル化防止[5]のため空気 0.5ℓ/min を吹き込みながら 105℃で 8 時間攪拌を行った。

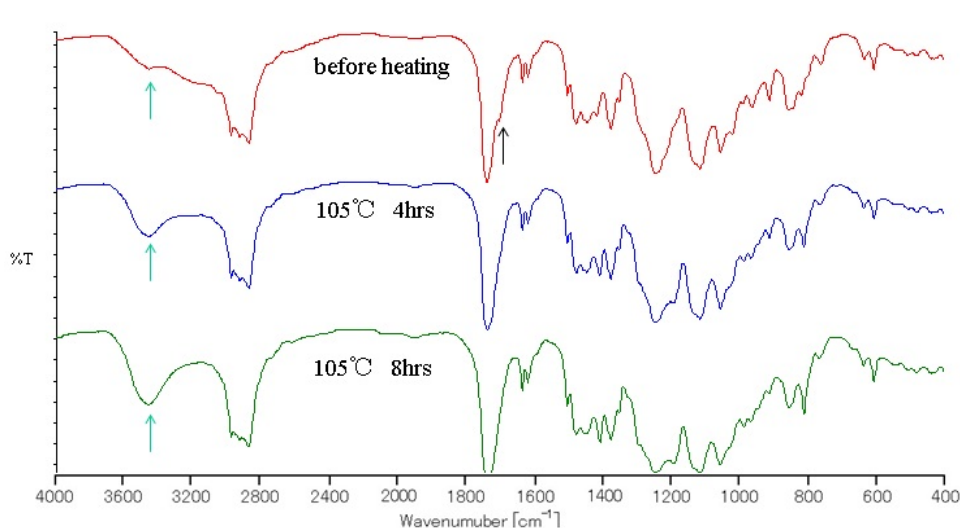


図 3.7 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応 (FT-IR)

クレゾールノボラック型エポキシとアクリル酸との反応を IR で確認したものを図 3.7 に示す。105°C4 時間でアクリル酸のカルボキシル基の 1710cm^{-1} 付近のピークが消失したが、加熱を継続したところ、更に $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが大きくなったため、8 時間の条件でアクリル化は終了させ、次いで、無水テトラヒドロフタル酸 45.6g (水酸基に対して 0.6 当量) を加え、100°C で 4 時間攪拌後し、常温で液体の樹脂組成物を作製した。

アクリル化された樹脂の水酸基と無水テトラヒドロフタル酸との反応は、図 3.8 で示す酸無水物特有の 1780cm^{-1} 付近および $1830, 1860\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの消失で反応を確認した。

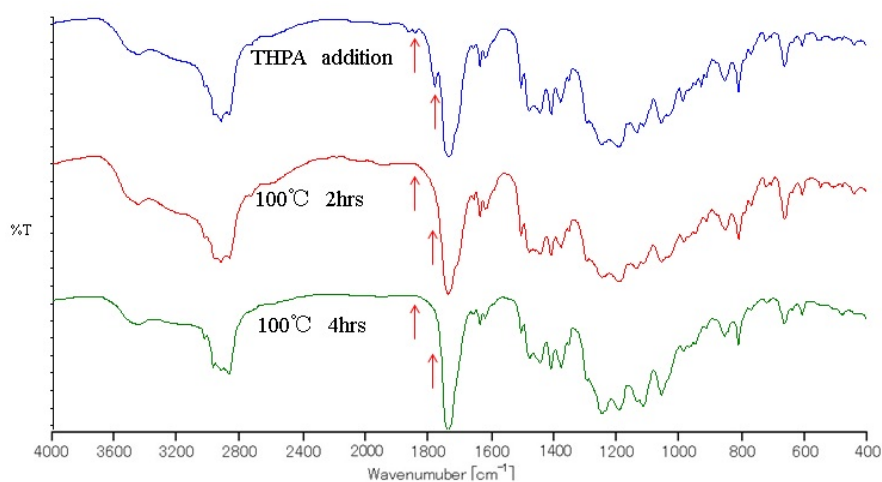


図 3.8 クレゾールノボラック型エポキシアクリレートと無水 THPA の反応

次に、クレゾルーノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を 104g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 104g、アクリル酸 31.7g (1.1 当量) とフェノチアジン 0.10g とテトラメチルアンモニウムクロライド 0.15g を加え、還流条件下、ゲル化防止のため空気 0.50/min を吹き込みながらクレゾルーノボラック型エポキシ樹脂と同様 105℃で 8 時間撹拌を行った後、無水テトラヒドロフタル酸 36.5g (水酸基に対して 0.6 当量) を加え、100℃で 4 時間撹拌後し、常温で液体の樹脂組成物を作製した。

図 3.9 にアクリル化、図 3.10 に酸無水物付加の IR チャートを示す。

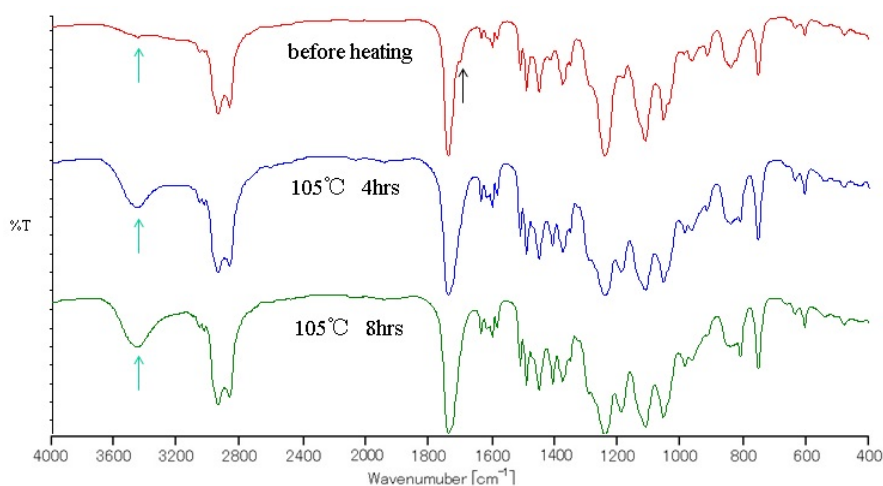


図 3.9 DCPD 型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応 (FT-IR)

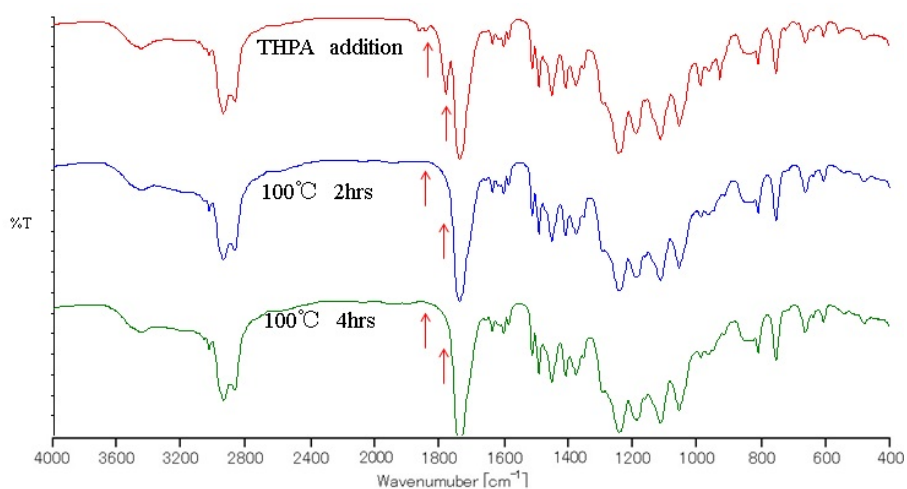


図 3.10 DCPD 型エポキシアクリレートと無水 THPA の反応

続いて、ナフタレン型エポキシ樹脂の場合、エポキシ樹脂を 82.0g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 104g、アクリル酸 39.6g (1.1 当量) とフェノチアジン 0.10g とテトラメチルアンモニウムクロライド 0.15g を加え、還流条件下、ゲル化防止のため空気 0.50/min を吹き込みながらクレゾルーノボラック型エポキシ樹脂と同様 105℃で 8 時間撹拌を行ったところ、6 時間後にゲル化を起こしたため、反応時間を 4 時間に短縮し、無水テトラヒドロフタル酸 45.6g (水酸基に対して 0.6 当量) を加えた後の反応も、100℃で 1 時間に短縮し、常温で液体の樹脂組成物を作製した。

図 3.11 ナフタレン骨格のエポキシ樹脂のアクリル化、図 3.12 に酸無水物付加の IR チャートを示す。

前記 2 樹脂と比較し、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂は、アクリル酸との反応が早く、ゲル化し易いが、短時間での合成が可能であった。

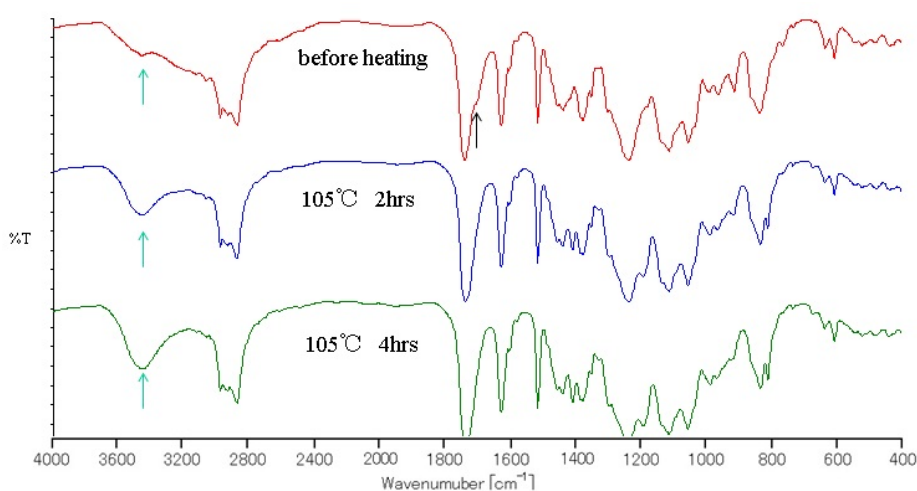


図 3.11 FT-IR でナフタレン型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応を確認

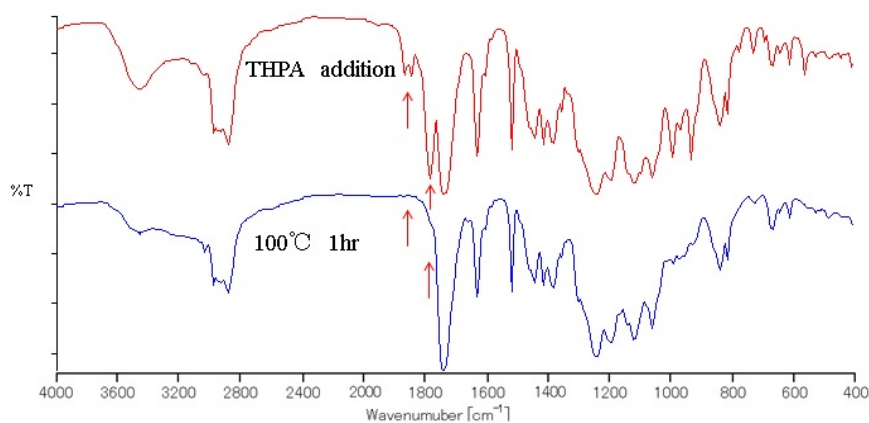


図 3.12 ナフタレン型エポキシアクリレートに無水 THPA を反応前後の IR チャート

3.3 アルカリ可溶感光性レジストの試作

合成した 3 種の樹脂を用い、スクリーン印刷に適した粘度に調整するための希釈溶剤、印刷性と密着性を改善するためのフィラー、光重合開始剤と着色目的の青と黄色の顔料、およびスクリーン印刷で均一の膜を得るための消泡剤等を加えての評価を行った。組成物は、表 3.3 のカルボキシル基を含有する組成物と表 3.4 のエポキシ樹脂を含む組成物に分け、光硬化組成物については、井上製作所製 3 本ロールミルにて組成物を分散させた。また、熱硬化成分については、エポキシ樹脂を溶剤に加熱溶解後モノマーを加えて作製した。

表 3.3 光硬化組成物

樹脂	3.2.4 で合成した樹脂ワニス	71.4g
充填剤	硫酸バリウム	25.0g
光重合開始剤	IRGACURE 369 (BASF 社製光重合開始剤)	3.0g
添加剤	KS-66 (信越シリコン社製消泡剤)	1.0g
着色顔料	フタロシアニンブルー	0.3g
着色顔料	Pigment Yellow 147	0.3g
有機溶剤	ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	3.0g

表 3.4 熱硬化成分を主とした組成物

樹脂	図 3.5 のエポキシ樹脂	20.0g
有機溶剤	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	10.0g
アクリルモノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10.0g

3.4 ソルダーレジスト膜の物性評価と考察

3.4.1 ソルダーレジスト膜の一般諸特性評価

光硬化組成物 二液を混合し、予め 35 μ m の銅箔をパターンエッチングした銅張積層板上にスクリーン印刷で塗布を行い、80℃の熱風循環式乾燥炉で 30 分の乾燥を行った後、オーク製作所のメタルハライドランプ露光機 HMW-680C にて所定の光量を照射した。

感度については、フィルム上にコダック社製ステップタブレット T-14 を貼付け、露光後、30℃ 1 wt%の炭酸ナトリウム水溶液を用いスプレー圧 0.2MPa で 60 秒、循環水洗 20 秒、流水で 20 秒の条件で現像を行い、塗膜が膜状に残存した段数を感度とした。

その他の評価については、800mJ/cm² (ナフタレンタイプについては 2000mJ/cm²) の光量で露光後、150℃の熱風循環式乾燥炉で 60 分間の硬化を行い比較試験用サンプルを作製した。

なお、熱分析用試料の作製については、銅箔鏡面にスクリーン印刷により 3 回の重ね塗り（乾燥は、80℃で 8 分+8 分+14 分）を行い、図 3.13 のようなモールド樹脂の硬化を想定し 175℃で 4

時間の追加加熱の有無での測定を行った。

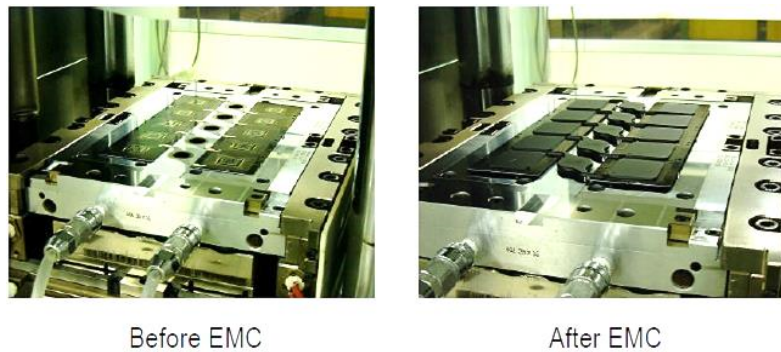


図 3.13 モールド樹脂の硬化

表面硬度の測定は、硬度の異なる鉛筆を用い下地に達しない鉛筆の芯の硬さを測定。密着性については、クロスカッターを使用。可とう性については、図 3.14 のように径の異なる円柱に単体膜を巻き付け、膜の破断有無を確認した。はんだ耐熱性は、ロジン系のフラックスを塗布後に 260℃のはんだ浴に試験基板を 30 秒間浮かべ、塗膜の剥れ、レジスト膜へのはんだのもぐり込みの有無を確認した。

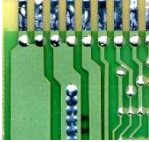
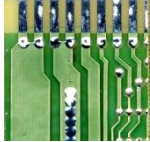
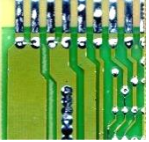
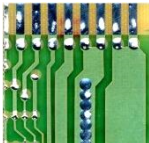

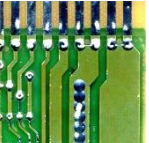


図 3.14 可とう性の確認

表 3.5 に 3 種類のエポキシ樹脂を使用して試作したソルダーレジストの評価結果を記す。ナフタレン型の光硬化性（感度）が著しく悪かったため、2,000mJ/cm²の光量にて評価基板を作製した。

ジシクロペンタジエン型エポキシを使用したものは、鉛筆硬度も低く、図 3.17 の DMA のチャートからも柔らかいことが分かったが、径を変えた円筒への巻き付けでの可とう性評価で、ノボラック型より劣る結果となった。また、表 3.5 のはんだ耐熱 3cycle 試験でも、塗膜の剥れ、はんだのもぐり込みが発生し、はんだ耐熱性も劣る結果となった。

表 3.5 ソルダレジストとしての諸特性（エポキシ樹脂の比較）

	ノボラック型	DCPD 型	ナフタレン型
感度			
500	5	4	0
1000	7	6	0
1500	8	7	1
2000	10	8	2
mJ/cm ²			
鉛筆硬度※ ¹	8 H	5 H	8 H
密着性※ ²	100/100	100/100	100/100
はんだ耐熱性			
1cycle			
3cycle			
	3cycle Pass	1cycle Pass	2cycle Pass
可とう性	膜厚：49 μm	膜厚：47 μm	膜厚：55 μm
0.9mm	pass	Break	Break
1.2mm	pass	Break	pass
1.8mm	pass	pass	pass
誘電率※ ³	3.08	2.87	3.10
誘電正接※ ³	0.029	0.023	0.032

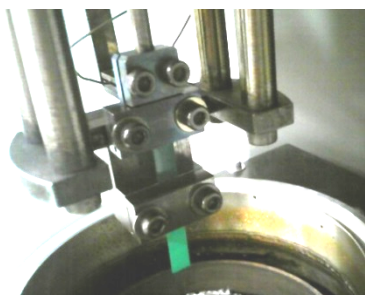
※1：JIS K5600-5-4・ISO15184・ASTM D3363

※2：JIS C 6481-1996

※3：関東電子応用開発社製空洞共振器（5GHz）を使用しての測定値

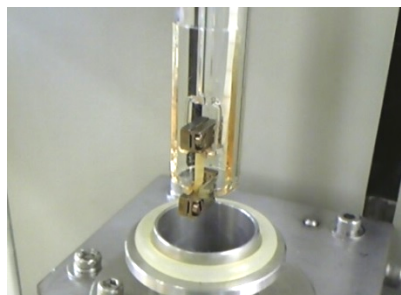
3.4.2 熱分析

硬化物のガラス転移温度は図 3.15 の動的粘弾性測定 DMS6100(Seiko, Japan)と図 3.16 熱機械測定 TMA/SS120(Seiko, Japan)によって調べた。



測定長 10mm×5mm×0.05mm
昇温速度 5℃/min. 1Hz
測定モード：引張り

図 3.15 DMS6100



測定長 10mm×3mm×0.05mm
昇温速度 10℃/min.
荷重 5g 測定モード：引張り

図 3.16 TMA/SS120

熱分析の結果を表 3.6、DMA 測定チャートを図 3.17 に示す。今回、モールド樹脂の硬化条件相当の後加熱を行う事により、TMA で 10℃以上、DMA で 20~30℃の Tg アップと弾性の低下が確認され、後からの 175℃4 時間の再加熱により、架橋・硬化が明らかに進んだことが分かった。これは、図 3.18 で示すポストキュア時の反応時点で既に光によるアクリルの架橋反応が行われており、通常の 150℃1 時間の硬化では、立体障害等によりカルボキシル基とエポキシ基の反応が充分に進み難く未反応基が残存しており、これが後の加熱により再度架橋したためと考えられる。

よって、通常、プリント配線板に溶剤レジスト加工が施された後、樹脂封止や部品実装等の工程の熱により同様の物性変化が起きていることが数値により確認出来たと言える。

表 3.6 熱分析結果

	ポストキュア	Tg		CTE	
		DMA	TMA	40-60℃	140-160℃
ノボラック型 (N-695Ac/N-695)	150℃×60分	139.5	105.1	63.2	151.1
	175℃×4hrs	172.7	116.2	61.7	126.4
DCPD 型 (HP-7200Ac/HP-7200)	150℃×60分	124.9	98.3	73.1	166.6
	175℃×4hrs	145.2	108.9	58.6	138.1
ナフタレン型 (HP-4700Ac/HP-4700)	150℃×60分	153.4	105.9	68.6	145.4
	175℃×4hrs	183.6	109.0	65.4	114.1

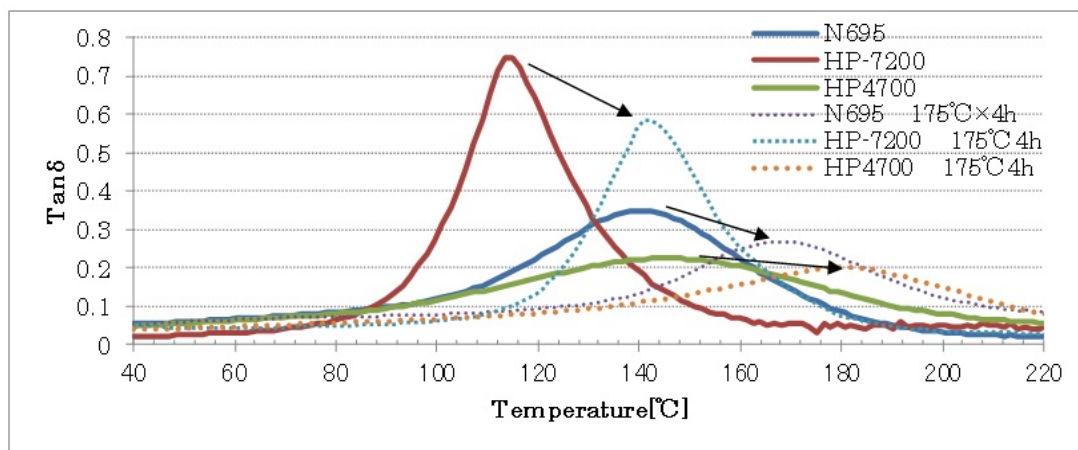


図 3.17 硬化条件と DMA チャート (150°C/1h および+175°C/4h 追硬化)

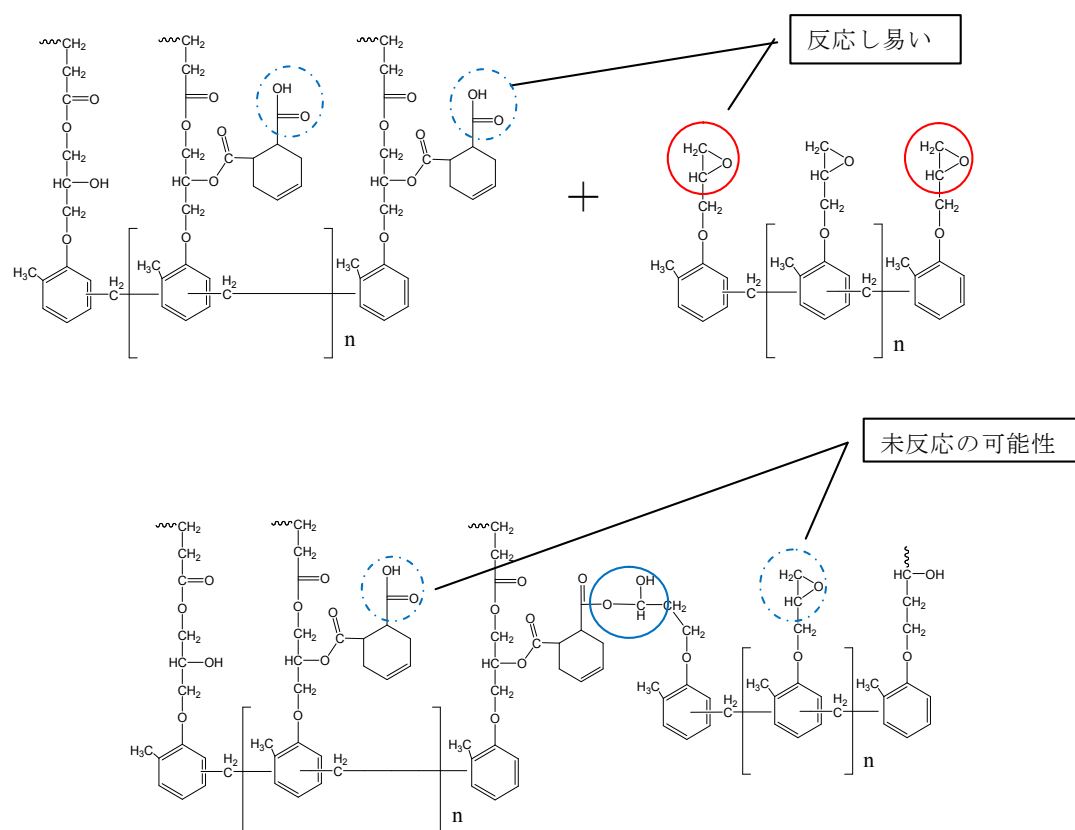


図 3.18 ポストキュア時の反応

3.5 結言

既存の製品に重合禁止剤を添加し光硬化性を確認したところ、フェノチアジンが添加量の増加でも比較的光硬化性を低下させ難いことが確認出来た。

アルカリ可溶感光性樹脂の合成において今回選択した3種類のエポキシ樹脂で、クレゾールノボラック型とジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、ほぼ同等の反応条件で、アクリル化、酸無水物付加が行えたが、比較してジシクロペンタジエン型については、反応が早く、ゲル化防止の温度、時間調整に注意を要した。

今回評価した樹脂は全てソルダーレジストとして最低限の耐熱性 260℃30 秒のはんだ耐熱性を満足する事が出来た。これは、150℃1 時間の硬化条件においても高い耐熱性を有する樹脂骨格を持つ樹脂であれば、ソルダーレジストとして使用可能であると考えられる。

それぞれの樹脂の特徴から見て、低熱膨張を求める用途においては、ナフタレン骨格を有する樹脂が有効であり、可とう性を求める用途にはジシクロペンタジエン骨格を有する材料が有効であると考えたが、ナフタレン型エポキシ樹脂を使用した組成物は、弾性率が低く、高い Tg が得られた反面、光硬化性が著しく悪く、ジシクロペンタジエン型については、弾性率が高く、硬度的にも低い柔らかい塗膜となったが、簡易的な可とう性評価でノボラック型より劣る結果となり、今回の配合物組成物においてはクレゾールノボラック型エポキシ型を使用した組成物の方が優れる結果となった。

また、今回、一例としてモールド樹脂工程を想定した加熱による物性変化を熱分析により確認し、後加熱により Tg 等の物性値が上がる事が確認出来た。しかし、これは、例えば、使用される用途により耐熱性の高い BT 材等が基材に用いた場合に限られる。汎用のプリント基板材料には、150℃が使用限界の基板材料も多く、今後、プリント配線板に要求される幅広い用途に合わせた組合せや使い分けを検討する必要がある。

3.6 引用文献

- [1]George Milad, “The Impact of Soldermask Processing on ENIG/ENEPIG Deposit Quality”
The PCB Magazine, P.60-63, July 2013
- [2]Martin W. Jawitz, Printed Circuit Board Materials Handbook, “Screenable Solder Masks
Coatings” 29.4.1 Tack Dry, 1997
- [3]小椋一郎, 北沢清一, 小林紀男, “ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂の特性研究” ネットワークポリマー, Vol.17 No.2(1996)
- [4]小椋一郎, “常識破りの最新鋭エポキシ樹脂” DIC Technical Review No.11,(2005)
- [5]西久保忠臣, 高分子論文集, Vol.35, No.10, pp.673-675 (Oct.1978)

第四章 接触露光方式ソルダーレジストのプリント配線基板への適用

4.1 緒言

プリント配線板用ソルダーレジストは、近年、部品の小型化、回路の高精細化に伴い、スクリーン印刷によりパターン形成したものをそのまま硬化させる熱硬化タイプ、UV 硬化タイプの材料、方式から、高解像性の得られる現像型レジストが主流となり、その後、環境対応として、溶剤現像からアルカリ現像へと変わってきた。

第 3 章で接触露光方式のアルカリ現像型ソルダーレジストには、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートに酸無水物を付加した樹脂が適する結果となったため、今回、その試作したソルダーレジストがプリント配線板の製造工程に合致するかどうかの検証実験を行った。

実験の概要として、エポキシ樹脂を混合した組成物のソルダーレジストは常温でもエポキシ基とカルボキシル基は反応し、温度を上げれば更に反応は進むため、溶剤を揮発させる工程で反応が進み過ぎた場合には現像が出来なくなるといった問題がある。そこで、ソルダーレジストを基板に塗布後の熱風循環式乾燥炉で温度と時間を変えて乾燥し、問題なく現像できるための適正乾燥条件を確認する。

また、現像液温度と現像スピード、現像液濃度と現像スピードの関係、現像液中のインキ溶解量と現像スピードの関係などについての実験を行い、実際の製造ラインに対応可能な管理幅を有すかどうかを確認した。更に後処理として、使用済のアルカリ現像液の廃液処理方法について検討、評価を実施した。

また更に、塗膜の物性評価として、近年高周波特性が必要となりつつあるが、薄膜材料の場合は高周波誘電特性の測定が難しく、その測定方法についても検討した。

4.2 プリント基板作製条件の検討

実験に使用した組成物は、前章の表 3.3 の光硬化組成物でメイン樹脂にクレゾールノボラックを使用したソルダーレジスト主剤（表 4.1）と前章の表 3.4 の熱硬化成分を主とした組成物でエポキシ樹脂にトリスエポキシプロピルイソシアヌレートを使用したソルダーレジスト硬化剤（表 4.2）を、それぞれ別に配合、予備攪拌の後に井上製作所製 3 本ロールミルにて分散させた材料を以降の実験で使用した。

表 4.1 ソルダーレジスト主剤

樹脂ワニス	クレゾールノボラック／AA／THPA／ (ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)	71.4g
充填剤	硫酸バリウム	25.0g
光重合開始剤	IRGACURE 369 (BASF 社製光重合開始剤)	3.0g
添加剤	KS-66 (信越シリコーン社製消泡剤)	1.0g
着色顔料	フタロシアニンブルー	0.3g
着色顔料	Pigment Yellow 147	0.3g
有機溶剤	ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	3.0g

表 4.2 ソルダーレジスト硬化剤

樹脂	トリスエポキシプロピルイソシアヌレート	20.0g
有機溶剤	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	10.0g
アクリルモノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10.0g

4.2.1 適正乾燥条件の確認

接触露光方式の液状現像型ソルダーレジストは、フィルムを接触させて露光するために、基板に塗布後、溶剤を乾燥させる工程が必要となる。エポキシ樹脂を混合したアルカリ現像ソルダーレジスト組成物は、常温でもエポキシとカルボキシル基は反応し、温度を上げれば更に反応は進むため、溶剤を揮発させる工程で反応が進み過ぎた場合には現像が出来なくなるといった問題がある。そこで、ソルダーレジストを基板に塗布後、熱風循環式乾燥炉で温度と時間を変えて乾燥し、問題なく現像できるための適正乾燥条件を確認する。

具体的な実験方法として、4.2 で作製した組成物を 10:4 の比率で混合し、100 メッシュスクリーン版を用いて塗布したものを、熱風循環式乾燥炉を用い 60℃から 90℃の範囲で所定時間乾燥し、オーク製作所製超高圧水銀灯露光装置 HMW-201KB を用いて 800mJ/cm² の光量をフィルムを密着させて照射し、露光後にフィルムの剥がれ易さを確認した。

また、乾燥性を確認した基板を 30℃ 1 wt% の炭酸ナトリウム水溶液を用いスプレー圧 0.2MPa で 60 秒、循環水洗 20 秒、流水で 20 秒、絞りロールで水切りを行った後 80℃の遠赤炉で乾燥を行い、銅箔上のレジスト残渣の確認を行った結果を表 4.3 と図 4.1 に示す。

表 4.3 乾燥温度と時間を変化させての乾燥性と現像不良の関係

乾燥温度	10 分	15 分	20 分	25 分	30 分	40 分	50 分	60 分	70 分	80 分	90 分
60℃	×/○	×/○	×/○	×/○	×/○	△/○	△/○	△/○	○/○	○/○	○/○
65℃	×/○	×/○	×/○	△/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/△	○/△	○/×
70℃	×/○	×/○	△/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/△	○/×	○/×
75℃	×/○	△/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/△	○/×	○/×	○/×	○/×
80℃	△/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/△	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×
85℃	○/○	○/○	○/○	○/○	○/△	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×
90℃	○/○	○/○	○/△	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×	○/×

評価 乾燥性／現像残り

×/○ : フィルムにインキ付着／現像残りなし

△/○ : ベタ付有(フィルム転移無)／現像残りなし

○/○ : ベタ付なし／現像残りなし

○/△ : ベタ付なし／銅箔表面に薄膜状の残渣あり

○/×

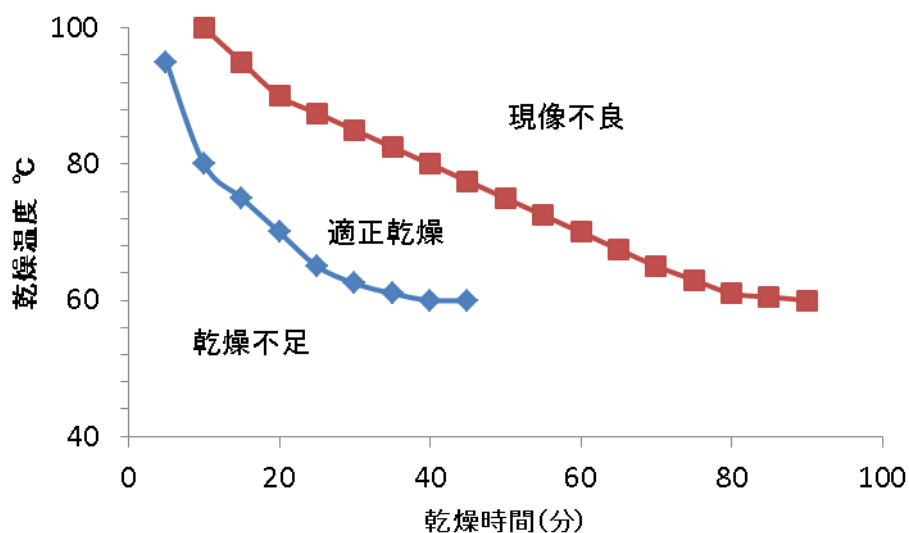


図 4.1 適正乾燥条件（熱風循環式乾燥炉）

今回の実験から、70℃であれば25～60分、80℃であれば15分～30分の乾燥条件で、フィルムに未硬化のソルダーレジストが付着することなく現像不良のない塗膜を作製できることが確認出来た。

4.2.2 現像液温度の確認

現像液の温度と現像性の関係について確認試験を行った。具体的な実験方法として、4.2 で作製した組成物を10:4の比率で混合し、100メッシュスクリーン版を用いて塗布した基板を、熱風循環式乾燥炉を用い80℃の温度で30分乾燥させた。1wt%の炭酸ナトリウム水溶液の温度を変え、0.2MPaのスプレー圧で現像した際の時間をブレイクポイントとして、表4.4、図4.2として示す。

表 4.4 現像温度とブレイクポイントの関係

現像温度	20℃	25℃	30℃	35℃
ブレイクポイント	68 秒	40 秒	35 秒	32 秒

※ 現像槽上部の透明アクリル窓から目視で、ソルダーレジストの緑色が確認できなくなるまでの時間を測定

35℃の現像においては、レジスト表面の光沢が落ち白化現象を起こしたため、現像温度は30℃以下が好ましく、また、温度が低い場合は現像性が低下する。現像機のポンプからの発熱等を考慮すると室温より高めの温度での管理が容易なため、今回のソルダーレジストの現像温度は30℃とした。

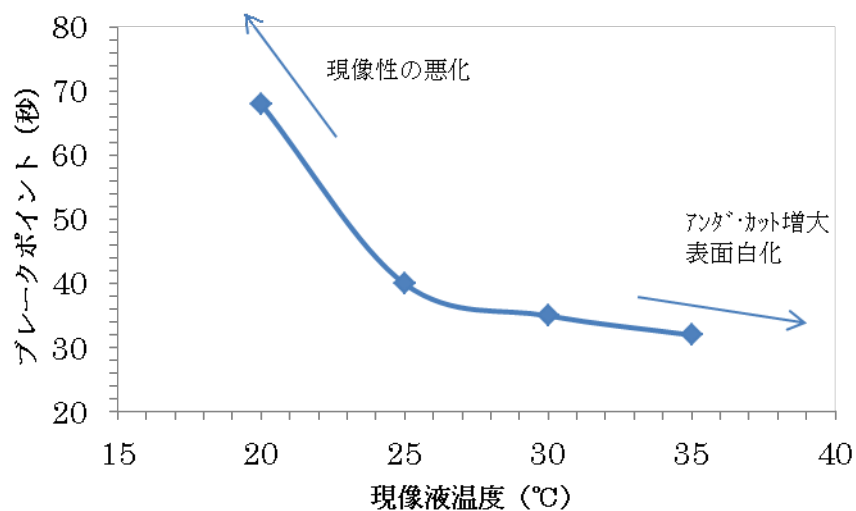


図 4.2 現像液温度と現像スピードの関係

4.2.3 現像液濃度と現像スピードの確認

4.2.2 の手順と同様に試験基板を作製し、現像液の濃度を 0.5、1.0、2.0wt% に変え現像時間（ブレイクポイント）を確認した結果を表 4.5、図 4.3 に示す。

表 4.5 現像液濃度と現像性の関係

現像温度	0.5wt%	1.0wt%	1.5wt%	2.0wt%
ブレイクポイント	40 秒	35 秒	37 秒	45 秒

※4.2.2 と同様の方法でブレイクポイント時間を測定

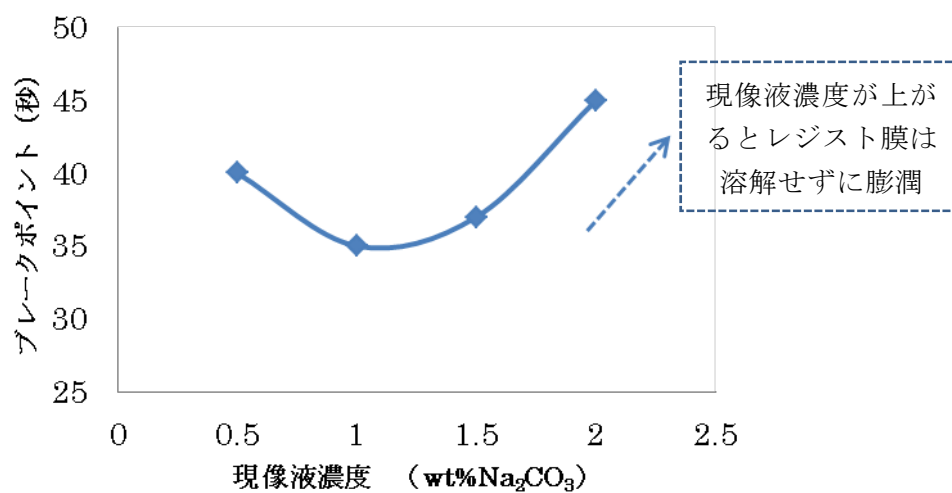


図 4.3 現像液濃度と現像性の関係

4.2.4 現像液中のインキ溶解量と現像スピードの確認

前項と同様の方法にて調整したソルダーレジスト 300g を約 5m^2 (330mm×250mm サイズ 60 枚) の銅張積層板に塗布し、80℃の熱風循環式乾燥炉で 30 分乾燥した後、30℃1wt%の Na_2CO_3 現像液 150ℓを建浴した現像槽長 60cm の現像機に 0.6m/min の速度で投入した。現像投入口からレジストが完全に除去されるまでの距離 (20cm→20 秒、30cm→30 秒) を測定し、基板投入 1 枚目と最後の 1 枚のブレイクポイントを算出した。

続いて、レジストを現像除去した基板を再度前処理し直し、次に 450g のソルダーレジストを全量塗布、乾燥して最後の一枚のブレイクポイントを測定した。同様の作業を繰り返し測定した結果を表 4.6、図 4.4 に示す。

表 4.6 現像液中のインキ溶解量と現像性の関係

インキ溶解量	0	2 g/ℓ	5 g/ℓ	10 g/ℓ	16 g/ℓ ※1
ブレイクポイント	30 秒	30 秒	30 秒	38 秒	55 秒

※1：翌日、現像液が分離しスラリー状に変化

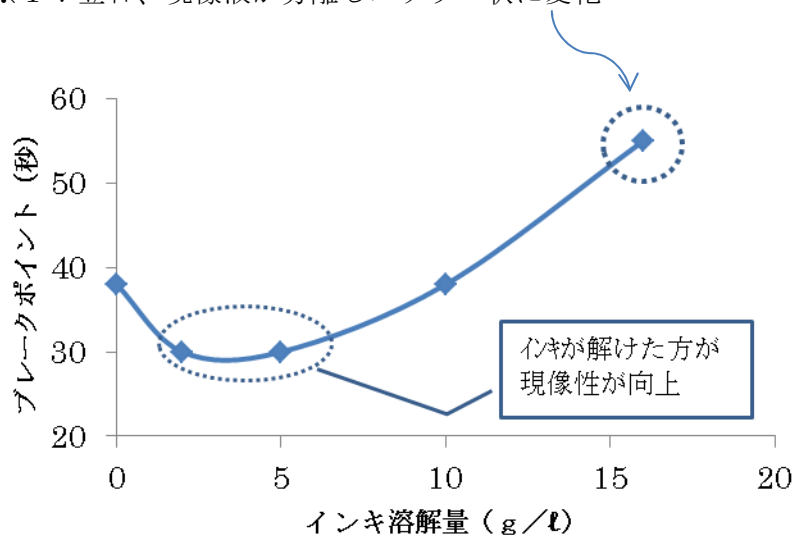


図 4.4 現像液中のインキ溶解量と現像性の関係

現像液はインキが溶解していない新液の状態より、少量のインキが溶解した現像液の方が短いブレイクポイントとなった。これは、樹脂のカルボキシル基と現像液の Na とで金属石鹸が生成し、ソルダーレジスト膜を洗い落とすための補助剤になったと考えられる。そのため、インキの溶解量が増えるに従い、現像液の発泡が起こり、消泡剤の添加が必要となった。

また、今回の実験では 10g/ℓを超える溶解量でも更にインキを溶解することが分かったが、溶解量が増えるに従い、インキ成分の基板への再付着が発生し、好ましくは 5g/ℓ以下の溶解量で管理する必要があると考える。

4.3 アルカリ現像液廃液の処理方法の検討

炭酸ナトリウムの現像液は有機溶剤に比べ安価であるが、廃液処理にコストが掛かってしまっ
てはアルカリ現像のメリットは半減してしまう。そこで、今回前項で試験した現像液を使用して
廃液の処理実験をおこなった。

顔料等を含むアルカリ水溶液の簡単な処理フローを図 4.5 に示す。
具体的な実験方法として、2ℓのビーカーに 10g/ℓ インキを溶解した 1wt%Na₂CO₃ 現像液を 1kg
計り取り、98%硫酸を 10g 添加し攪拌、次に三菱レイヨン製高分子凝集剤（商品名：ダイヤフロ
ック K-401）を加え攪拌した。10 分後、沈殿凝集物をフィルタープレス想定 of 粗めの布で分離を
行った後、再度中和処理を行い、凝集物を取り除いた液は目視で完全な透明水溶液体となり、凝
集剤を使用した中和処理で容易に分離できることを確認した。また、COD の測定値を図 4.6 に示
す。

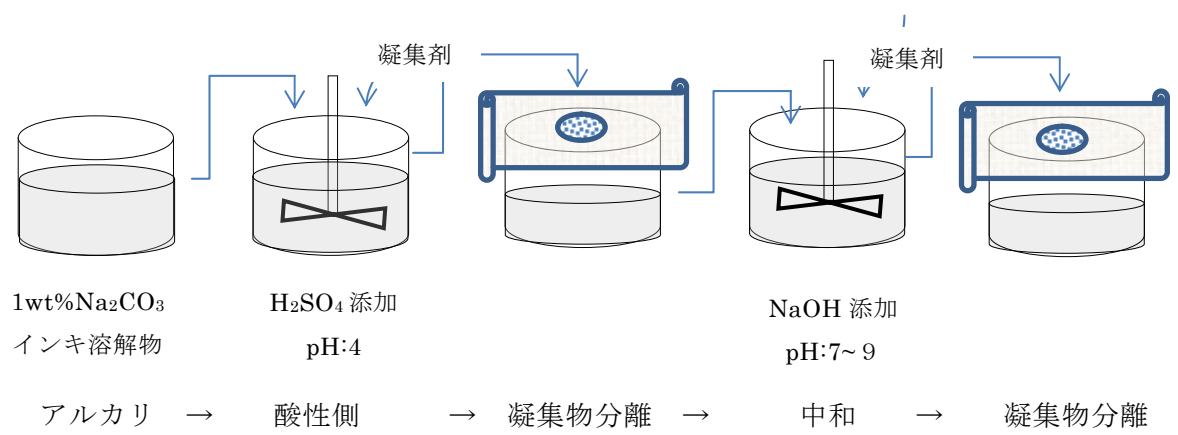


図 4.5 廃液処理フロー

COD 7300mg/ℓ	原水槽
	p H 調整槽 ←硫酸
	(pH4)
	脱水槽 ←ダイヤフロック K-401
COD 2600mg/ℓ	反応槽 ←ポリ塩化アルミ、苛性ソーダ、ダイヤフロック AP-520
	沈殿槽
COD 1600mg/ℓ	(pH7.5)
	濾過機
	活性炭塔
COD 100mg/ℓ以下	放流

図 4.6 アルカリ廃液の COD 値

4.4 難燃化とハロゲンフリー、はんだ耐熱性の検討

環境問題として扱われているハロゲンは、一般的に臭素ならびに塩素を対象としており、このハロゲンを含む有機材料（芳香環化合物）を低温で燃焼させる際に発生するといわれるダイオキシンが、人体へ及ぼす影響を心配され大きな問題となっている。プリント配線板業界では、この問題を解決する手段のひとつとして、プリント配線板の全部材をノンハロゲン化することが検討されており、ソルダーレジストに関しても早急な対策が必要とされた。

ハロゲン化物を基板材料として使用する大きな目的は、材料特性に難燃性を付与するためであり、ハロゲンフリー化を行うには、他の方法によりソルダーレジストの難燃化を行いながら諸特性を維持する必要がある、難燃性を目的としないで使用されていた着色顔料についても代替を行わなければ状況となっている。UL94 の規格は高分子材料で UL の試験規格の中では最もよく知られた試験方法であり、電子機器、電気器具の安全性のうち重要な火災に対する安全性と直接関係しており、難燃性の区分は各種、材料によって使い分けられている。プリント基板の場合、試験片はシート材料から所定の寸法（ $13\pm0.3\text{mm}\times125\pm5\text{mm}\times$ 認定を得たい最小厚さ）に切断した試験片にガスバーナーで炎を 10 秒当て、試験片が燃焼している時間（ t_1 ）測定する。再度で炎を 10 秒当て消炎するまでの時間（ t_2 ）と炎は消えているが炭火のように燃焼しているグローイング時間を測定することを基本とし、表 4.7 に 94V の難燃性の判定基準を示す。また、図 4.7 に難燃性試験の燃焼箱、図 4.8 に所定試料をバーナー上にセットした写真を示す。ソルダーレジストの場合、実際に使用される膜は薄く単独膜での評価が困難なため、難燃性の認定を得るためには、基材にコーティングした難燃材の試験片として使用される。

表 4.7 94V の難燃性の判定基準

基準の条件	94V-0	94V-1	94V-2
燃焼時間（ t_1 または t_2 ）	≤ 10 秒	≤ 30 秒	≤ 30 秒
すべての処理による各組の残炎時間 （5 枚の試験片 $t_1 + t_2$ ）	≤ 50 秒	≤ 250 秒	≤ 250 秒
第 2 回着火後の各試験片の燃焼時間と グローイング時間の合計（ $t_2 + t_3$ ）	≤ 30 秒	≤ 60 秒	≤ 60 秒
保持クランプまで燃焼	しない	しない	しない
発炎物質または滴下物質で綿の着火	なし	なし	あり



図 4.7 難燃性試験の燃焼箱



図 4.8 バーナーと試験片

プリント基板の標準的材料である FR-4 場合には、図 4.9 に示すような臭素化エポキシ樹脂の使用により優れた特性と高い難燃性が得られ、最も汎用的な基板材料として長く使用されてきた。

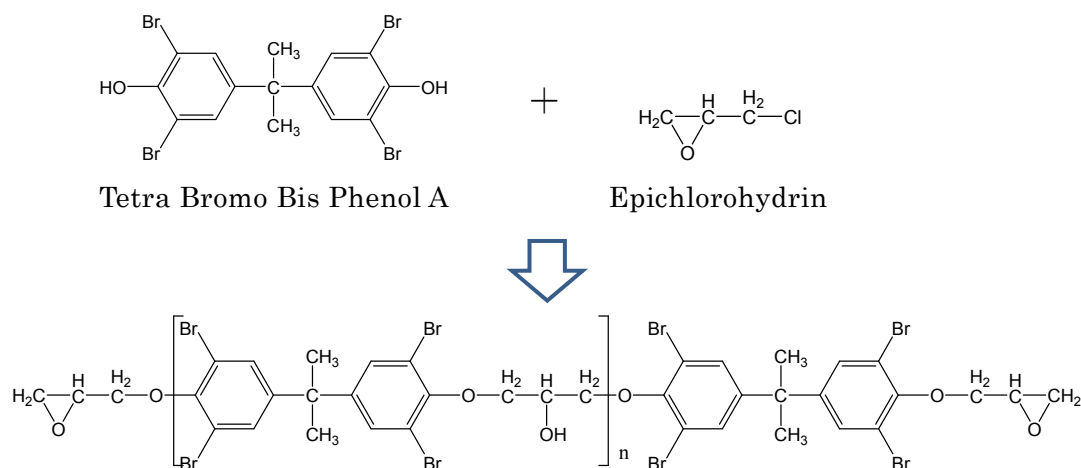


図 4.9 臭素化物による難燃化

一般的に無機フィラーの充填により部材の有機物比率が下がり難燃性が向上する事が知られているが、ソルダーレジストの場合はコア材に比べ使用される部材が非常に薄いため、難燃性に優れた従来の FR-4 材上では表 4.8 のように無機フィラーの添加なしでも十分な難燃性が得られている。

表 4.8 フィラーの有無と基材厚による燃焼性

	ノンファイラタイプ°		ファイラ含有	
使用基材	FR4(0.8mm)	FR4(0.4mm)	FR4(0.8mm)	FR4(0.4mm)
燃焼時間 (t1 または t2)	3 秒	5 秒	3 秒	3 秒
残炎時間 (5 枚 t1+t2)	12 秒	18 秒	10 秒	12 秒
グロージング時間の合計 (t2+t3)	2 秒	5 秒	1 秒	3 秒
クランプまで燃焼	なし	なし	なし	なし
判定	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0

しかし、基材のハロゲンフリー化やフレキ材、ビルドアップ材の普及に伴い、表 4.9 からも分かるように無機フィラーの添加のみでは十分な効果が得られないケースが発生しており、ソルダーレジストにもハロゲン化合物以外で難燃効果の高い材料の検討が必要となった。

表 4.9 基材の種類と難燃剤の効果

	フィラー含有レジスト			フィラー含有レジスト+リン系難燃剤		
基材(0.4mm)	ノンハロ材 A	ノンハロ材 B	ノンハロ材 C	ノンハロ材 A	ノンハロ材 B	ノンハロ材 C
燃焼時間	7 秒	5 秒	12 秒	5 秒	4 秒	5 秒
残炎時間	34 秒	22 秒	37 秒	20 秒	18 秒	24 秒
グローイング時間の計	13 秒	2 秒	0 秒	8 秒	2 秒	4 秒
クランプ まで燃焼	なし	なし	なし	なし	なし	なし
判定	94V-0	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0	94V-0

また、緑色のソルダーレジストの場合、着色顔料として図 4.10 に示すフタロシアニングリーンが過去最も多く使用されていた。耐熱性、耐薬品性に優れたフタロシアニン系顔料は、芳香環の水素が塩素や臭素に置換されることにより青色から緑色に色調が変わるため、ハロゲンフリーの代表色として塩素を含まない図 4.11 の顔料の青色のソルダーレジストが上市されている。

しかし、外観検査の問題などにより緑色のソルダーレジストのハロゲンフリー化の要望が強く、図 4.12 のように青色と黄色の 2 色の顔料を混合することにより、緑色のソルダーレジストを作ることが可能となった。[1]

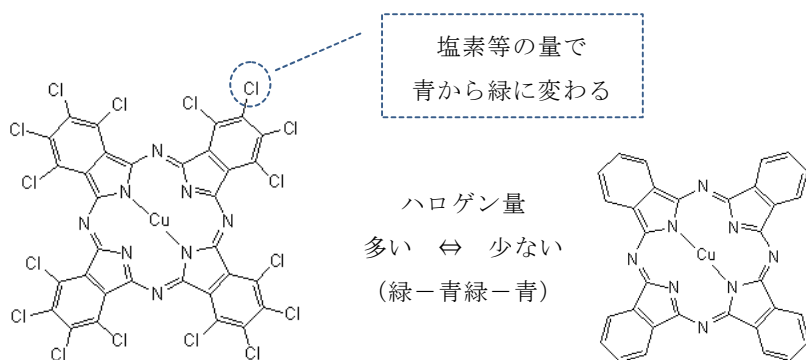


図 4.10 フタロシアニングリーン

図 4.11 フタロシアニンブルー

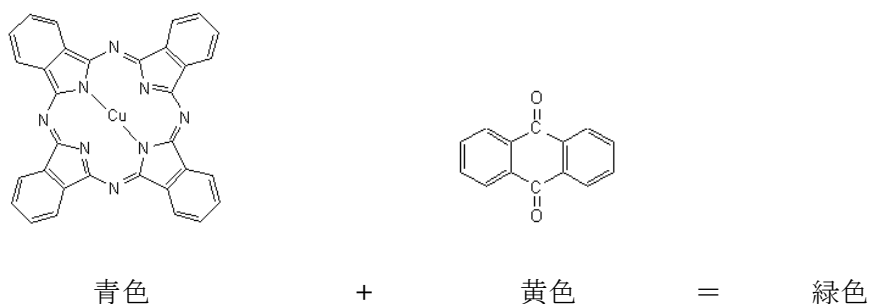


図 4.12 緑色のハロゲンフリーソルダーレジスト

4.4.2 はんだ耐熱性のアップの検討

ソルダーレジストの耐熱性を上げる為の方法として、基本樹脂中に耐熱骨格を多く導入することや架橋密度を上げる手法が用いられる。図 4.13 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂の構造と特性を示す[2]が、エポキシ樹脂はその構造により、柔軟性、強靱性、耐薬品性、接着性等に優れ、芳香環の導入量が多いほど耐熱性が優れる傾向にある。

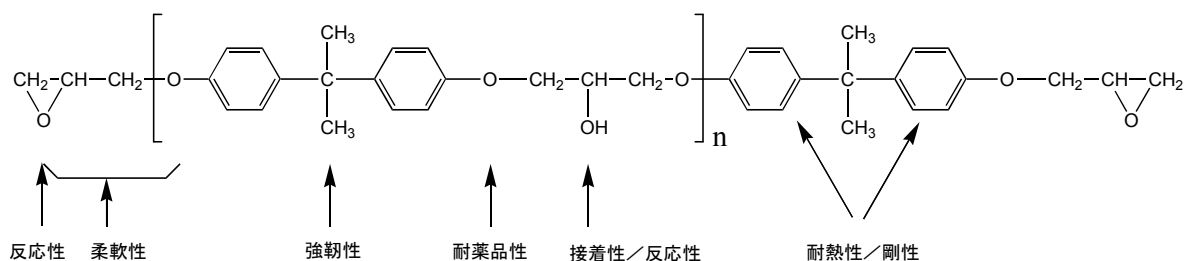


図 4.13 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の構造と特性

アルカリ現像型ソルダーレジストの場合、画像形成の目的で光硬化性樹脂の比率が最も多くなり、基本樹脂として耐熱性骨格である芳香環を多く有するノボラック樹脂を使用する事により、はんだ耐熱性は大幅に向上したことは第 3 章で述べた。しかし、過去多く使われてきたはんだは鉛と錫が主成分であり、環境問題から鉛の削減目標が設けられるようになった。そこで錫・銀・銅を代表とした鉛フリーはんだ等が開発されてきたが、熔融温度が含鉛はんだより高温であり、ソルダーレジストも更に高い耐熱性の確保が必要になってきた。

鉛フリーはんだへ対応できるか確認するため、4.2 プリント基板作製条件の項で作製した基板で、はんだ温度を変更した場合のはんだ耐熱性を確認した。試験条件として、図 4.14 のはんだリフロー装置と図 4.15 のはんだ槽を用いて、はんだ槽の温度を 260 から 300℃まで 10℃刻みに温度を変えて 3 サイクルのはんだ耐熱性試験を実施した結果を表 4.10 に示す。

なお、使用したフラックスはロジン系のもので、はんだ耐熱処理後、セロテープピールにより図 4.16 の試験基板からのレジスト剥がれの有無を目視にて評価した。結果として、はんだ温度 300℃ではソルダーレジストの剥がれが見られたが、はんだ温度が 260℃から 290℃ではソルダーレジストの剥がれは見られなかった。

表 4.10 耐熱性試験結果

はんだ処理方法	温度	はんだ温度				
		260℃	270℃	280℃	290℃	300℃
はんだフロー 3 秒×3 回		○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
はんだ浴 10 秒×3 回		○/○	○/○	○/○	○/○	×/×

(評価) 剥がれ無し ○ー× 剥がれ有り



図 4.14 はんだフロー



図 4.15 はんだ浴

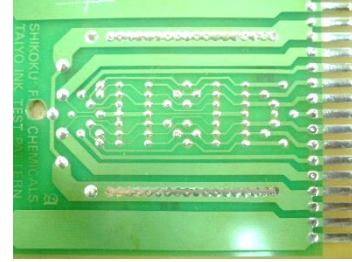


図 4.16 試験基板

次に、ソルダーレジストのコーティング方法を図 4.17 のスクリーン印刷と図 4.18 のスプレー塗布に変え、数種類の基板について、はんだ浴で同様の評価を行った結果を表 4.11 に示す。

結果として、10 秒×3 サイクルのはんだ処理では、回路パターンの異なる A～C 試験基板で 300℃まで剥がれは確認されなかった。これはスクリーン印刷したものに比べ回路上のレジスト厚が厚かった事が影響している。

今回の試験結果より、十分な膜厚確保により鉛フリーはんだに対応できることが確認された。

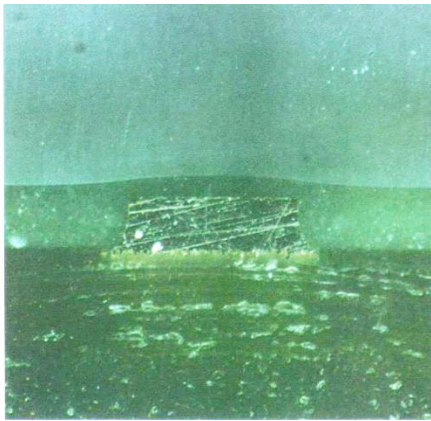


図 4.17 スクリーン印刷

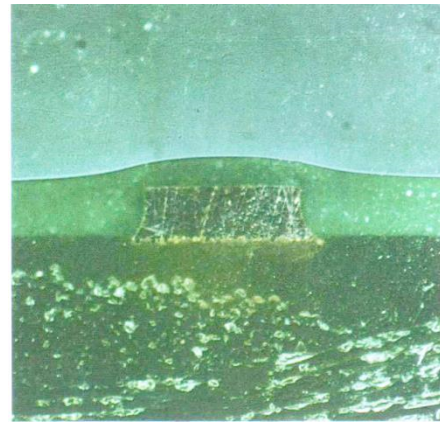


図 4.18 スプレーコート

表 4.11 耐熱性試験結果

はんだ温度 基 板	は ん だ 温 度				
	260℃	270℃	280℃	290℃	300℃
基板 A (20 μ m)	○	○	○	○	○
基板 B (25 μ m)	○	○	○	○	○
基板 C (30 μ m)	○	○	○	○	○

(評 価) 剥がれ無し ○ー× 剥がれ有り

4.5 はんだ耐熱性に及ぼすフラックスの活性剤の影響調査

ロジン系フラックスではレジストの剥がれは少なかったが、水溶性フラックスや無洗浄フラックス、はんだペーストによりレジストが剥がれる現象が過去に確認されており、その要因を特定するため、フラックスに含まれると予想される成分の影響を調べた。

結果として、常温では問題のない有機酸であっても、高温状態で有機物であるレジストに接触する事によりレジストの剥がれが発生することが確認された。

表 4.12 代表的な有機酸

薬品名	構造式	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)
(モノカルボン酸)				
プロピオン酸	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	46	-21	141
乳酸	$\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$	90	26	171
カプロン酸	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	116	-4	205
バルミチン酸	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{14}\text{-COOH}$	256	63	>300
ステアリン酸	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{16}\text{-COOH}$	284	70	>300
オレイン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH(CH}_2)_7\text{COOH}$	282	16	>300
(ジカルボン酸)				
コハク酸	$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	118	182	235
アジピン酸	$\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	146	153	>300
セバシン酸	$\text{HOOC-(CH}_2)_8\text{-COOH}$	202	134	297
酒石酸	$\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$	150	173	>300

表 4.12 に代表的な有機酸とその物性、表 4.13 にレジストに与える影響を示す。

低分子量の有機酸の方がレジストに与える影響が大きいと予想されるが、低分子量の有機酸は、はんだの熱で酸自体が揮発してレジスト上から消失してしまったために、レジストの剥がれに至らなかったと考えられる。

表 4.13 有機酸がレジストに与える影響

薬品名	2%溶液 塗布・加熱	レジスト上に酸を乗せはんだ熱で加熱			酸を加熱溶解 はんだディップ
		1 分	3 分	5 分	
(モノカルボン酸)					
プロピオン酸	○	○	○	○	○
乳酸	○	×	—	—	×
カプロン酸	○	○	○	○	○
バルミチン酸	○	○	○	○	△
ステアリン酸	○	○	○	△	○
オレイン酸	○	○	○	○	○
(ジカルボン酸)					
コハク酸	○	○	△	×	×
アジピン酸	○	○	×	×	×
セバシン酸	○	○	○	○	×
酒石酸	○	○	○	○	○

(評 価) ○：剥がれ無し △：微小な剥がれ ×：剥がれ有り

今回の試験で有機酸の種類により、レジストに与える影響が大きく異なることが確認された。結果から考えると、活性剤として強いものでも分子量が小さい酸は基板上から成分が揮発することが予想され、今回の試験ではレジストに対する影響が少なかったと考えられる。逆に分子量の大きい酸ほど活性剤として弱い傾向にあるためレジストに与える影響は少ないが、基板上に残存する量は多くなる。

活性剤として強い有機酸であれば、濃度の高い場合において容易にレジストを侵すがことから、その含有量、基板への残存量がレジスト剥れの大きな要因と考えられる。

実際のフラックスでは各種の活性剤が複合的に使用されているので反応が複雑で解析は困難な状態にあり、今回はレジストの剥れ(耐性)について調べた内容の報告とした。

ここまでのまとめとして、ソルダーレジストインキの鉛フリー・ハロゲンフリー対応として検討し、以下の結論に達した。

- 1)従来の FR-4 上では、ソルダーレジストに難燃助剤として無機フィラー等の添加に関わらず、十分な難燃性が得られた。ノンハロ基材などと組み合わせられた場合も殆どが V-0 となったが、ソルダーレジストに難燃剤を添加することにより更に高い難燃性が得られた。
- 2)緑色の着色顔料から塩素や臭素を抜くと青色になるが、青色と黄色を組み合わせることにより、緑色でもハロゲンフリーが可能となった。
- 3)鉛フリー化に伴うはんだ実装温度の上昇については、耐熱性に優れたノボラック骨格樹脂とエポキシ樹脂の組み合わせにより高架橋組成物が得られ、レジストの剥がれ問題などについては対応が可能と考えられる。
- 4)フラックスの選択によっては、ソルダーレジストに与える影響が大きいため、はんだ付け特性のみでなく、総合的な評価により決める必要がある。

4.6 薄膜材料の誘電特性評価

4.6.1 背景[3]

近年ビルドアップ配線板を用いた機器は、高速化が進み、ビルドアップ配線板、及びその絶縁体材料にも低誘電率、低損失化が要求されている。これに伴い、高周波領域でのインピーダンス整合など、より正確な電気特性コントロールの要求が増大することから、配線板および材料の高周波特性値のより正確な把握が必要となってきた。

一方、過去にエレクトロニクス実装学会配線板製造技術委員会ビルドアップ配線板研究会、及びプリント回路工業会ビルドアップ配線板規格部会では、ビルドアップ配線板技術標準、JPCA規格の策定をそれぞれ行ってきた。しかしながら、現状は図 4.19 に示す JISC6481 に準拠した方法であり、要求される高周波領域の測定方法が規定されておらず、技術標準、規格部会においても継続審議課題とされている。そこで、旧ビルドアップ配線板研究会ではさらに技術標準整備のため、ビルドアップ配線板の高周波領域での誘電率、誘電正接のより正確な測定方法の確立を念頭に活動を行ってきた。薄膜材料の高周波誘電率測定に関して、その活動経過と熱硬化材料を用いて測定した結果について、以下に報告する。

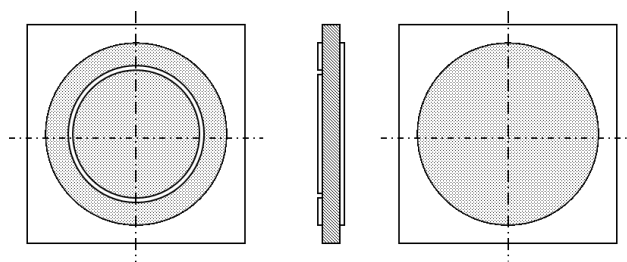


図 4.19 JIS-C6481 による測定パターン

形成方法：絶縁樹脂の両面に円形の銅箔

電源：1MHz の正弦波

測定法：ブリッジ法（容量）

問題点：測定周波数がビルドアップ配線板の使用周波数以下

4.6.2 現状調査

材料メーカ各社の材料の電気特性（各社の多層用銅張積層板の電気特性、ビルドアップ配線板（材料）の誘電率、誘電正接データ）を調査したところ、一部のメーカーで 1～10GHz 程度までの数値を公表しているが、その測定方法は明確になっていない。

傾向として、基材は、厚板に加工が可能なため、表 4.14 に示すようにトリプレートストリップライン線路共振器法や空洞共振器法が比較的適用されていた。

過去に、ビルドアップ配線板（材料）の高周波特性データを保有していないところが多く、この理由としては、高周波領域での正確な測定方法が確立していないことが挙げられる。

表 4.14 プリント基板（基材）の誘電率測定法

名称	採用状況
トリプレート構造のストリップ線路を用いた共振器法	D 社、F 社で採用 米国 ASTM-D3380
平行形円板共振器法（構造的にはトリプレート構造）	マイクロ波用ファインセラミックスの誘電率測定に採用
空洞共振器法	マイクロ波用ファインセラミックスの誘電率測定に採用 類似として JIS R 1627

4.6.3 高周波領域の誘電率、誘電正接の測定方法調査

1MHz を越えた高周波領域での誘電率、誘電正接の測定方法について調査した結果、トリプレート構造直線線路共振器法、トリプレートストリップライン線路共振器法と同様の方法で、共振パターンが異なっている。

また、平行形円板共振器法（S-励振共振器）もトリプレート構造であり、共振部分が円形のパタ

ーンを用いる方法である。

4.6.4 トリプレート構造を用いた共振器法の問題点とその改善方法

トリプレート構造を用いた測定方法の問題点として、ビルドアップ配線板絶縁体層が薄い、ビルドアップ材料の形態がさまざま、コネクタとの接触部の問題、高周波領域では、銅箔の表面粗さ問題で表皮効果の影響がある点などが挙げられる。

絶縁体層が薄いことから派生する問題のとして、ビルドアップ配線板の絶縁体層は薄く、試料作製が難しい。また、試料が破損したり膜厚ばらつきにより、正確な測定が困難といった問題が挙げられる。これを回避する方法として、材料を何枚も重ねることにより厚みを確保する方法が挙げられるが、層間空隙により正確な高周波特性が得にくいなどの問題がある。その改善案として、十分堅牢な銅箔上に絶縁膜層を形成し、めっきなど各メーカー所定の方法で共振パターンを作成しトリプレート構造を形成する。

その他、平行型円板共振器法（C-励振共振器）コネクタ接触部の不整合を回避する方法があり、また、空洞共振器法は、導体円筒空洞を二つに分割し、誘電体材料を挟み共振させて特性を算出する方法で、共振パターンの設計が必要なく、材料自体のより正確な特性値測定方法方法として期待されていた。

4.6.5 測定実験

表 4.15 の熱硬化性組成物[4]を用い、測定サンプルが作製可能な範囲で様々な方式の高周波測定方法にて比較実験を行った。

表 4.15 誘電率測定に使用した熱硬化組成物

エポキシ樹脂	エピコート 1001 ¹⁾	50g
エポキシ樹脂	エピコート 828 ²⁾	20g
エポキシ樹脂	DEN-431 ³⁾	30g
硬化剤	DICY モノエポキシド付加体 ⁴⁾	15g
硬化剤	2P4Mz ⁵⁾	2g
エポキシ樹脂	PB-3600 ⁶⁾	10g
フィラー	炭酸カルシウム	50g
消泡剤	KS-66 ⁷⁾	1g
粘度調整溶剤	ジエチレングリコールモノエチルエーテルサセート	50g

1)ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 エポキシ当量 450～500

2)ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 エポキシ当量 170～190

3)フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量 180～200

4)特開 2002-232148 に記載物

5)イミダゾール（四国化成工業社製）

6)エポキシ変性ポリブタジエンゴム（ダイセル化学工業社製）

7)ジメチルポリシロキサン（信越化学社製消泡剤）

4.6.5.1 空洞共振器法

関東電子応用開発社製の摂動法空洞共振器[5]を用いて誘電率の測定を行った。

具体的な測定サンプル作製条件として、表 4.15 の組成物を 100 メッシュテフロン版を用いて、銅箔平滑面にスクリーン印刷法で塗布し、130℃の熱風循環式の乾燥炉で 15 分の仮乾燥を行った。常温冷却後、再度スクリーン印刷法で絶縁材を塗布、130℃で 15 分の仮乾燥後、3 回目の印刷を行って 140℃で 30 分の本硬化を行った後に、銅箔を引き剥がして図 4.20 のような測定用サンプルを作製した。空洞共振器法は、測定する周波数の共振点により大きさが変わり、図 4.21 のように一波数に対して一つの共振器が必要となる。

測定試料（膜厚 50 μ m × 幅 2.5mm × 長さ 75mm）



図 4.20 測定用サンプル

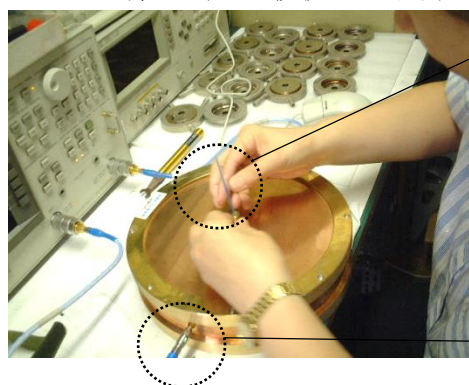
空洞共振器 5GHz 10GHz 20GHz



図 4.21 測定周波数毎の空洞共振器

1GHz の空洞共振器で測定した様子を図 4.22 に示す。測定は、サンプルを挿入 12 秒後に自動測定を行った。同様に、3GHz、5GHz、10GHz の測定を行った比誘電率測定の結果を、表 4.16、図 4.23、誘電正接の測定結果を表 4.17、図 4.24 に示す。

サンプルを挿入（12秒後に自動測定）



中央の試料チューブにサンプルを挿入

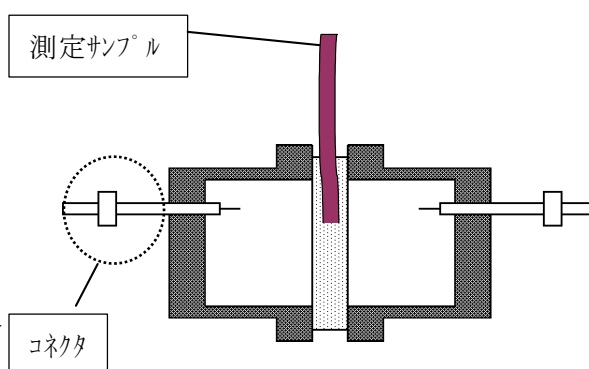


図 4.22 1GHz の誘電特性測定

表 4.16 周波数を変えての比誘電率測定結果

	1L	2L	3L	平均	最大-最小
1 GHz	3.242	3.238	3.143	3.208	0.099
3 GHz	3.199	3.200	3.114	3.171	0.086
5 GHz	3.105	3.105	3.085	3.098	0.020
10 GHz	2.951	2.956	2.977	2.961	0.026

表 4.17 周波数を変えての誘電正接測定結果

	1L	2L	3L	平均	最大-最小
1 GHz	0.0316	0.0323	0.0319	0.0320	0.0006
3 GHz	0.0301	0.0308	0.0301	0.0303	0.0007
5 GHz	0.0297	0.0301	0.0298	0.0299	0.0004
10 GHz	0.0285	0.0282	0.0289	0.0285	0.0007

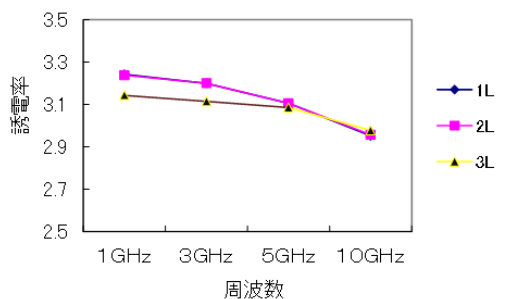


図 4.23 比誘電率

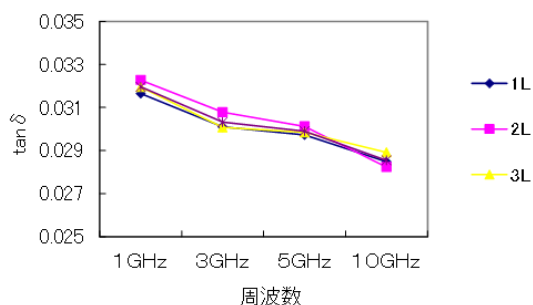


図 4.24 誘電正接

4.6.5.2 トリプレート共振法

住ベテクノリサーチ社に測定を依頼し、図 4.25 のようなトリプレート共振法での測定を行った。

薄膜の測定実績としては、125 μm のポリイミドを 28 枚圧着して測定したが、重ね合せの場合、空気層の影響で低い値が出る可能性がある。トリプレート法の測定試料として以下の条件が必要であり測定サンプル作製条件を検討した。

- ・資料の標準サイズ：A5 サイズ、厚さ 1.6mm（1～2mm 程度）
- ・締め付けで割れない程度の剛性が必要
- ・厚さ 100 μm であれば 16 枚重ね合わせ

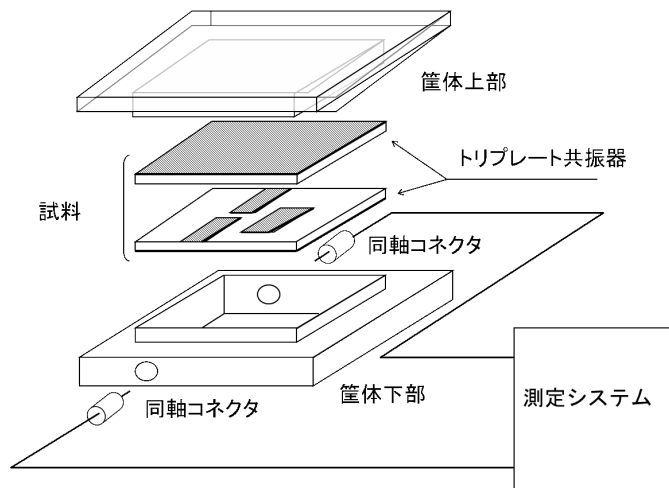


図 4.25 トリプレート線路共振器法による測定

測定サンプル作製方法として、図 4.26 に示すように PET フィルム上に溶剤で希釈した材料をバーコーター塗布し、100℃の熱風循環式乾燥炉で 30 分溶剤を揮発させた。次に銅張積層板上に一枚ずつ転写させ、合計 30 層重ねた積層板を作製し、150℃で 60 分の本硬化後、銅箔から剥離し測定用サンプルとした。

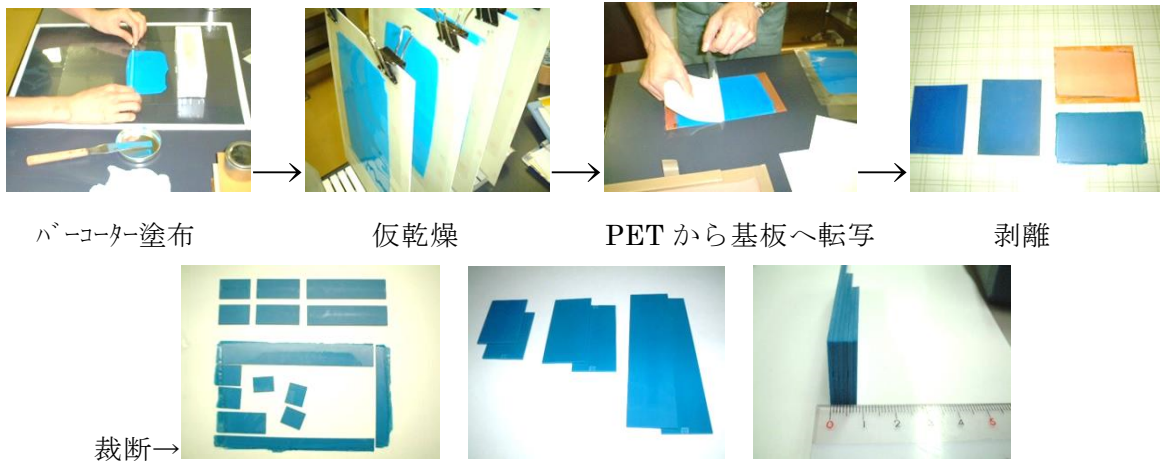


図 4.26 測定用試料の作製

今回電極の形成はエッチング処理ではなく、電極を挟むだけの方式で実施した。エッチングで一度電極を形成すると変更が困難なため、予備測定後に電極を微妙に変えていく事が可能な電極挟み込み方式が実用的と考える。空洞共振器法と同様に、1～10GHz の測定を行った比誘電率測定の結果を、表 4.18、図 4.27、誘電正接の測定結果を表 4.19、図 4.28 に示す。

表 4.18 周波数を変えての非誘電率測定結果

	1L	2L	3L	平均	最大-最小
1 GHz	3.14	3.15	3.13	3.14	0.02
3 GHz	3.12	3.13	3.11	3.12	0.02
5 GHz	3.13	3.09	3.05	3.09	0.08
10 GHz	3.05	3.02	2.99	3.02	0.06

表 4.19 周波数を変えての誘電正接測定結果

	1 L	2 L	3 L	平均	最大-最小
1 GHz	0.0311	0.0321	0.0335	0.0322	0.0024
3 GHz	0.0308	0.0283	0.0327	0.0306	0.0044
5 GHz	0.0316	0.021	0.0161	0.0229	0.0155
10 GHz	0.0284	0.0241	0.0261	0.0262	0.0043

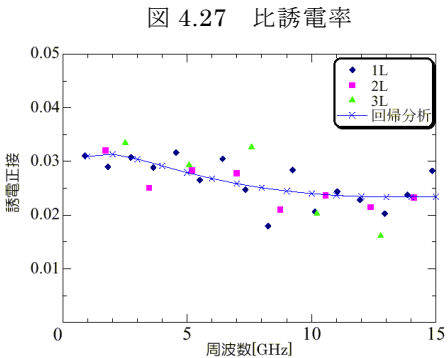


図 4.28 誘電正接

4.6.5.3 開放型同軸共振器による測定

株式会社エー・イー・ティー・ジャパン社製の開放型同軸共振器による測定を用いて誘電率の測定を行った。

測定サンプル作製条件として、前項のトリプレート共振法のサンプル作製方法と同様にして、重ね合わせる枚数を変え、資料厚 $50\mu\text{m}$ と $250\mu\text{m}$ の測定サンプルを作製した。

開放型同軸共振器の特徴として

1)非破壊で簡単な測定作業

開放型共振器であるため、測定サンプルの設置が簡単であり、短時間での測定が可能。

2)安定した測定

試料を真空吸着することで、測定面に常に安定した接触状態を実現させることが可能。

3)局所的な誘電率の測定

微小開口部近傍の局所部分の誘電率を測定

測定の原理として、図 4.29 のような同軸共振器プローブ先端部から漏れる共振電場（エバネッセント波）が先端部に設置された測定サンプル（Test Material）に浸潤することで、共振器全体の共振特性測定（共振周波数、 Q 値）がサンプルの複素誘電率に応じて変化する。この変化を測定し誘電率、 $\tan\delta$ を算出し、その結果を表 4.20、図 4.30 に示す。

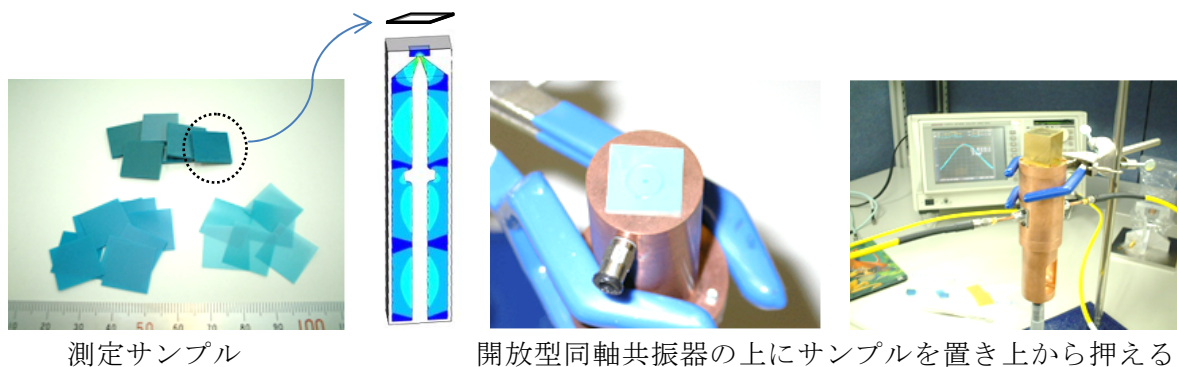


図 4.29 開放型同軸共振器による測定

表 4.20 開放型同軸共振器による測定結果

周波数		800MHz	2.45GHz	7.2GHz
試料	項目			
膜厚 $250\mu\text{m}$	誘電率	3.064 ± 0.08	3.003 ± 0.08	2.93 ± 0.07
	誘電正接	0.0315 ± 0.001	0.0299 ± 0.001	0.0283 ± 0.001
膜厚 $50\mu\text{m}$	誘電率	3.07 ± 0.17	3.01 ± 0.16	2.97 ± 0.15
	誘電正接	0.027 ± 0.001	0.026 ± 0.001	0.025 ± 0.001

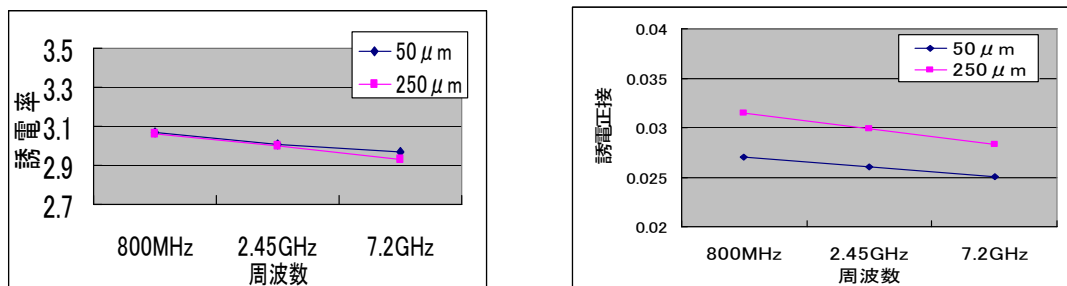


図 4.30 開放型同軸共振器による測定結果

4.6.5.4 穴閉鎖形空洞共振法による測定

キーコム株式会社所有の穴閉鎖形空洞共振器を使用して測定を行った。基本的な理論は 4.6.5.1 の関東応用開発の空洞共振器法と同様だが、試料挿入口が測定値に及ぼす影響について報告された論文[6]が多く存在する。今回、図 4.31 のような穴閉鎖形空洞共振器を用いて、試料挿入穴の影響を無くした状態で測定を行った。

試料作製方法も 4.6.5.1 と同様にスクリーン印刷による 3 回重ね刷りによって作製したが、後から試料挿入穴を塞ぐ構造のため、多くの測定サンプルを挿入することが可能であり、測定の精度向上が期待できるが、まだ、共振器の数の少なく、測定出来たのは 1GHz と 2.3GHz のみであり、その結果を表 4.21、図 4.32 に示す。

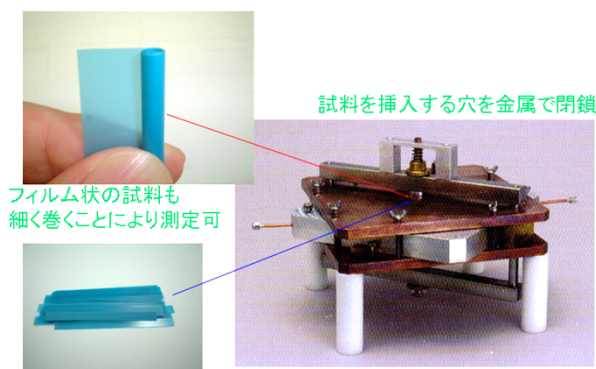


図 4.31 穴閉鎖形空洞共振器

	比誘電率	誘電正接
1 GHz	3.47	0.034
2.3 GHz	3.32	0.034

表 4.21 穴閉鎖形空洞共振器での測定結果

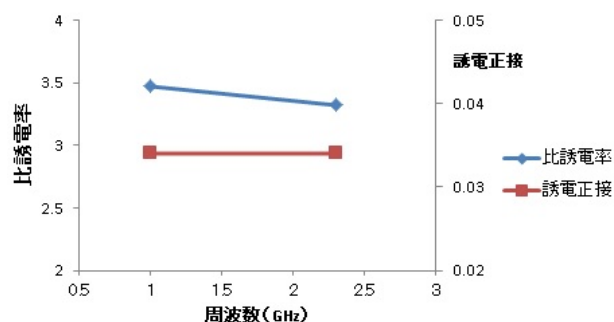


図 4.32 穴閉鎖形空洞共振器での測定結果

4.6.6 比較および考察

今回評価した 4 測定方法での比誘電率の比較を図 4.33、誘電正接の比較を図 4.34 に示す。

それぞれの測定方法ともに、標準試料を使用した校正を行っており、どの測定方法が適正な数値とは断言できず、測定方法により数値の違いが発生する事の確認に留まった。

プリント配線板材料に適用しようとした場合、 Q 値の値変化から誘電率を算出する空洞共振器より、実際の回路に近いサンプルを作製して測定するトリプレート共振法での測定の方が好ましいと考えるが、各測定方法の範囲は図 4.35 に示す状況であり、本来薄膜材料を厚膜化するための測定サンプルの作製に多大な時間を要し、開発材料の評価には実用的ではなく、現時点では、薄膜材料の高周波誘電特性の測定には、空洞共振器を用いた測定方法が適していると考える。

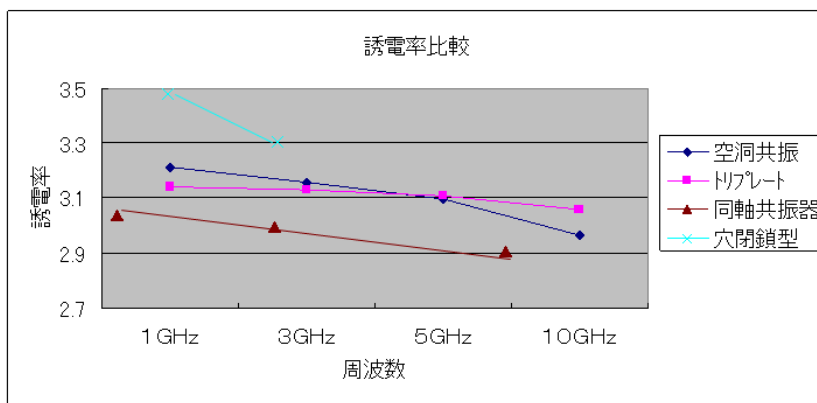


図 4.33 比誘電率の比較

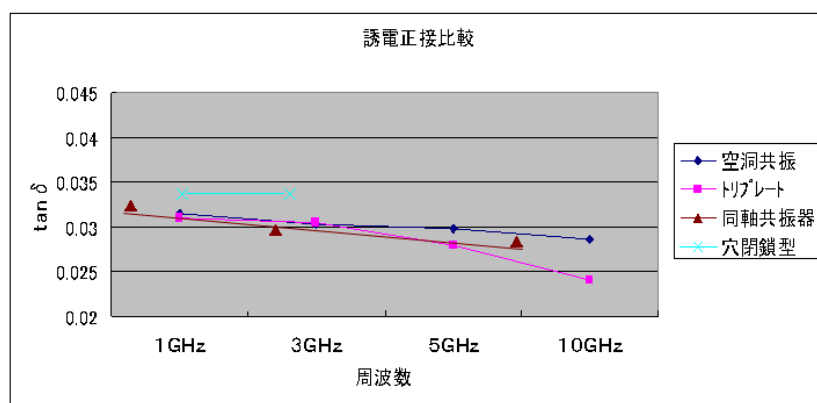


図 4.34 誘電正接の比較

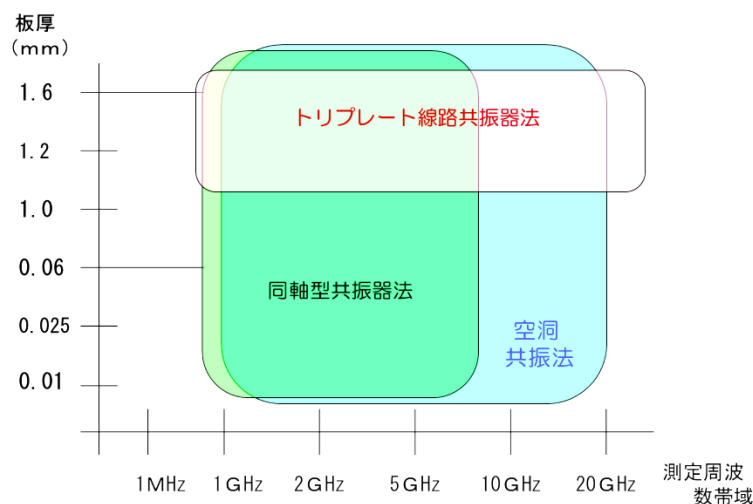


図 4.35 各測定方法の適応範囲

プリント配線板薄膜材料の高周波特性測定法として、空洞共振摂動法、及び、トリプレート共振器法を取り上げ検討した。現状では、比較的簡易な方法で薄板サンプルの測定が可能な方法として空洞共振器法を応用適用するのが適当と考える。しかし、今回の評価は、すべて1回のみの測定であり、繰り返し精度の確認が出来ていない。また、測定材料は取扱いの容易な熱硬化材料のみのため、他の測定機関を使用した場合や、様々な材料を使った場合での確認を実施する必要があるが、現時点までの調査結果では、空洞共振器法であればフィルム状の薄膜サンプルであっても測定が可能との結論に達した。

4.7 結言

アルカリ現像型ソルダーレジストがプリント配線板用として実際の生産工程に適合しているかどうかの確認と、今後要求が増えると予想される薄膜材料の高周波測定方法の検討を行った。

最初の実験として、エポキシ樹脂を混合した組成物のソルダーレジストは常温でもエポキシとカルボキシル基は反応し、温度を上げれば更に反応は進むため、溶剤を揮発させる工程で反応が進み過ぎた場合には現像が出来なくなるといった現象の確認として、ソルダーレジストを基板に塗布後の熱風循環式乾燥炉で温度と時間を変えて乾燥し、問題なく現像できるための適正乾燥条件の確認を行った。ここで、乾燥温度が10℃上がると現像残りの発生する時間は概ね半分になる事が確認された。低い温度での乾燥は、フィルムにレジストが付着し易く、レジスト表面の白化現象の発生があり、長時間の乾燥は生産性を悪化させることから70℃以上、30分以内の乾燥が適正な結果となった。

また、現像液温度と現像スピードの関係を確認したところ、25℃以下では現像性が悪く、35℃以上の温度ではレジスト表面白化とアンダーの増大により好ましくない事が確認され、設備的な管理も考慮し常温より若干高めの液温度が適正值であるとした。

現像液濃度と現像スピードの関係を確認したところ、 Na_2CO_3 濃度が1~1.2wt%の時に最も良い現像性が得られた。特異的な現象として Na_2CO_3 濃度が2wt%を超えると、現像槽で溶解せ

ず、膨潤するだけの状態であり、次の水洗槽で未露光部が溶解除去された。現像液建浴時の間違え防止も考え、推奨現像液濃度は 1wt% Na_2CO_3 水溶液とした。

量産を考慮しプリント基板の処理枚数が増えた場合のインキ溶解量と現像スピードの関係について確認実験を行ったところ、想定を上回るインキ溶解量でも現像が可能であったことから、実際の製造ラインにおいても充分対応可能な管理幅を有することが確認された。

更に後処理として、使用済のアルカリ現像液の廃液処理方法について検討、評価を実施した結果、アルカリ現像液を酸性側にすることにより、樹脂は溶解性を失い、凝集剤を添加することにより粗い布で分離可能な大きさの分離物として処理できることが確認された。

また更に、塗膜の物性評価として、薄膜材料の高周波誘電特性の測定は、空洞共振摂動法により比較的測定が容易であることが確認され、物性値の確認方法についても一つの指針が出来たと考える。

4.8 参考文献

- [1]府瀬川邦明，他 4 名，“ハロゲンフリーの着色顔料を用いたプリント配線板用緑色インキ組成物” 特許第 4523679 号
- [2]架橋剤ハンドブック，大成社，第 4 章エポキシ樹脂塗料の硬化剤，初版（1981）
- [3]山崎博志，板谷哲，猪川幸司，大坪祐司，“ビルドアップ配線板技術標準の検証と規格改定の提案書－高周波領域電気特性評価の提案－” エレクトロニクス実装学会，ビルドアップ研究会公開研究会，1999
- [4]関本晃男，山田辰一，“硬化性樹脂組成物並びに該組成物を用いた多層プリント配線板及びその製造方法” 特開平 7-304933
- [5]Yoshio Kobayashi, “Standardization of Measurement Methods of Low-Loss Dielectrics and High-Temperature Superconducting Films” IEICE Trans. Electron. Vol.E87-C, No.5, 2004
- [6]八矢好司，古神義則，松村和仁，“空洞共振器摂動法によるプラスチック樹脂材料の複素誘電率測定” 信学技報 MW2002-40, June 2002.

第五章 接触露光方式ソルダーレジストインキの高機能化の検討

5.1 緒言

第3章、4章で検討した接触露光方式アルカリ現像型ソルダーレジストは、アクリル樹脂のラジカル重合により画像を形成後、図5.1のイメージ図のように、エポキシ樹脂の熱架橋反応を用い物理特性を発現させており、使用直前に2液を混合する必要があった。また、露光前に乾燥塗膜を得るための仮乾燥を行い過ぎると、熱硬化反応が進み、現像が出来ないといった問題があった。今回、耐熱性が高くエポキシ樹脂への添加により物性向上が図れるスチレンマレイミド[1]系の樹脂の検討を行った。また、有機無機ハイブリット材料の原料となる種々のアルコキシシランの評価を行ったところ、有機無機ハイブリット材料を研究している過程において、アクリル基を導入したハイブリッド組成物において想定を上回る高感度、高耐熱特性が得られた。

この手法を用いることにより、第3章で評価したアクリル化した場合に光硬化性が悪くメイン樹脂としての使用が困難と思われていたナフタレン型エポキシ樹脂のアクリレートが、数百 mJ/cm^2 の光量で露光が可能となり、また、ノボラック型と比較し、はんだ耐熱性に劣るジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂については、エポキシとの組合せを上回る耐熱性を得ることが可能となり、後から混合するエポキシ樹脂を使用しない、高感度、高耐熱の一液性アルカリ現像型ソルダーレジストを完成させることが出来た。

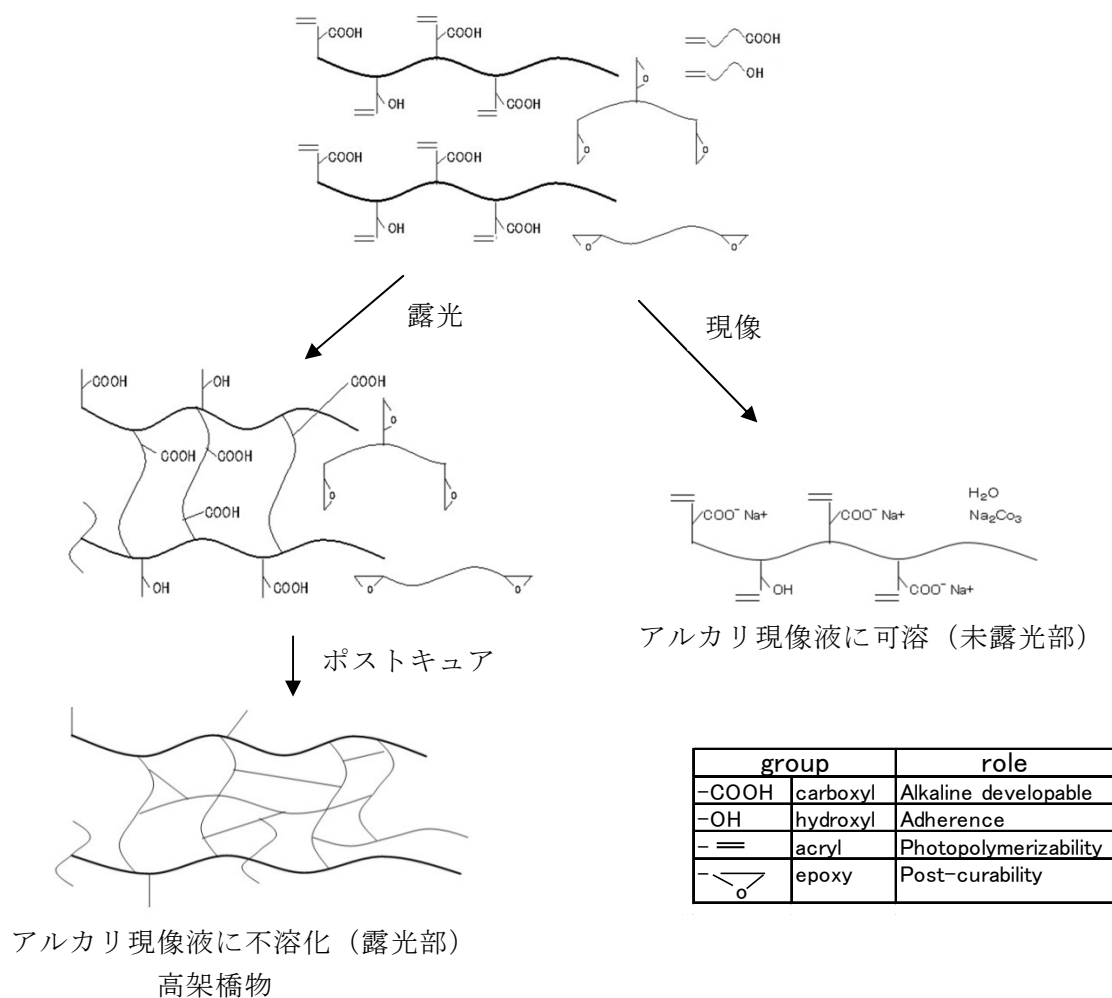


図 5.1 組成物の反応イメージ図

5.2 スチレンマレイミド樹脂による高機能化

変性エポキシ樹脂以上の特性、ポリイミド以下の価格を目標に、現行のソルダーレジストへのスチレン・マレイミド樹脂の添加による物性向上と感光化（スチレン・マレイミド樹脂をベースにマレイン酸を導入しアルカリ可溶化させ、更に感光基を付加）を実現し、高靱性の新規ソルダーレジスト材料を得ることを目標に評価を実施した。

5.2.1 スチレンフェニルマレイミド樹脂の添加

第4章で使用したノボラック型エポキシアクリレート樹脂にエポキシ樹脂を加えた組成物に市販のスチレン・マレイミド樹脂や合成品を混合し物性評価を実施しようと試みたが、インキと混合後樹脂が分離し、試料作製に至らなかった。

スクリーン印刷でソルダーレジストを塗布する場合、溶剤が乳剤を膨潤させないことが必要となる。表5.1に感光乳剤の耐溶剤性を示す。過去の実績から表5.1の№14プロピレングリコールモノエーテルアセテート（PGMEA）を使用可能限界とした場合、膨潤率はおよそ2%以下の溶剤を選択することが必要となる。

表 5.1 感光乳剤の膨潤率

NO.	溶 剤 名	膨潤率 (%)
1	メタノール	0.1
2	エタノール	0.0
3	IPA	0.3
4	酢酸エチル	1.2
5	シクロヘキサノン	2.1
6	MEK	1.8
7	アノン	0.4
8	トルエン	0.6
9	キシレン	0.4
10	メチルセロソルブ	1.1
11	エチルセロソルブ	0.8
12	セロソルブアセテート	1.2
13	プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM)	1.0
14	プロピレングリコールモノエーテルアセテート (PGMEA)	1.9
15	ジメチルホルムアミド (DMF)	6.9
16	ジメチルアセトアミド (DMAC)	5.8
17	N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	7.7
18	5%炭酸ソーダ水溶液	2.1
19	水	0.2
20	メチルイソブチルケトン (MIBK)	3.1
21	ジメチルスルホキシド (DMSO)	6.6

※ ST250-乳剤厚20 μmのテストピースを溶剤に20分間浸し総合厚の変化を測定

(主な溶剤の耐摩耗性の比較)

NO.	溶 剤 名	膜減少率 (%)
1	N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	15.5
2	ジメチルホルムアミド (DMF)	12.8
3	エタノール	6.9
4	水	4.7
5	メチルエチルケトン (MEK)	2.2
6	ジメチルアセトアミド (DMA)	15.5
7	メチルイソブチルケトン (MIBK)	4.4
8	ジメチルスルホキシド (DMSO)	13.3

※ウエスに溶剤を浸み込ませ機械を用い、100 往復
こする。荷重: 4kg

(乳剤の性状)

外 観	: 緑色液体
粘 度	: 3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 c p s
固形分	: 3 7 . 3 w t ± 0 . 3 %
P h	: 6 . 0 ~ 7 . 5
成分	: 特殊感光性樹脂からなる水溶性エマルジョン
希釈	: 水

5.2.2 スチレン・フェニルマレイミド・無水マレイン酸樹脂の合成

スチレン・マレイミド樹脂をベースに感光基、カルボキシル基等の導入を容易にするため、図 5.2 の無水マレイン酸を含む樹脂の合成を検討した。スチレン・無水マレイン酸樹脂のイミド化に関して Cray Valley USA, LLC の SMA-1000 を使用し、フェニルイソシアネートを用いてイミド化[2]、アニリンを用いてイミド化の検討と、モノマーの共重合による樹脂合成をおこなった。

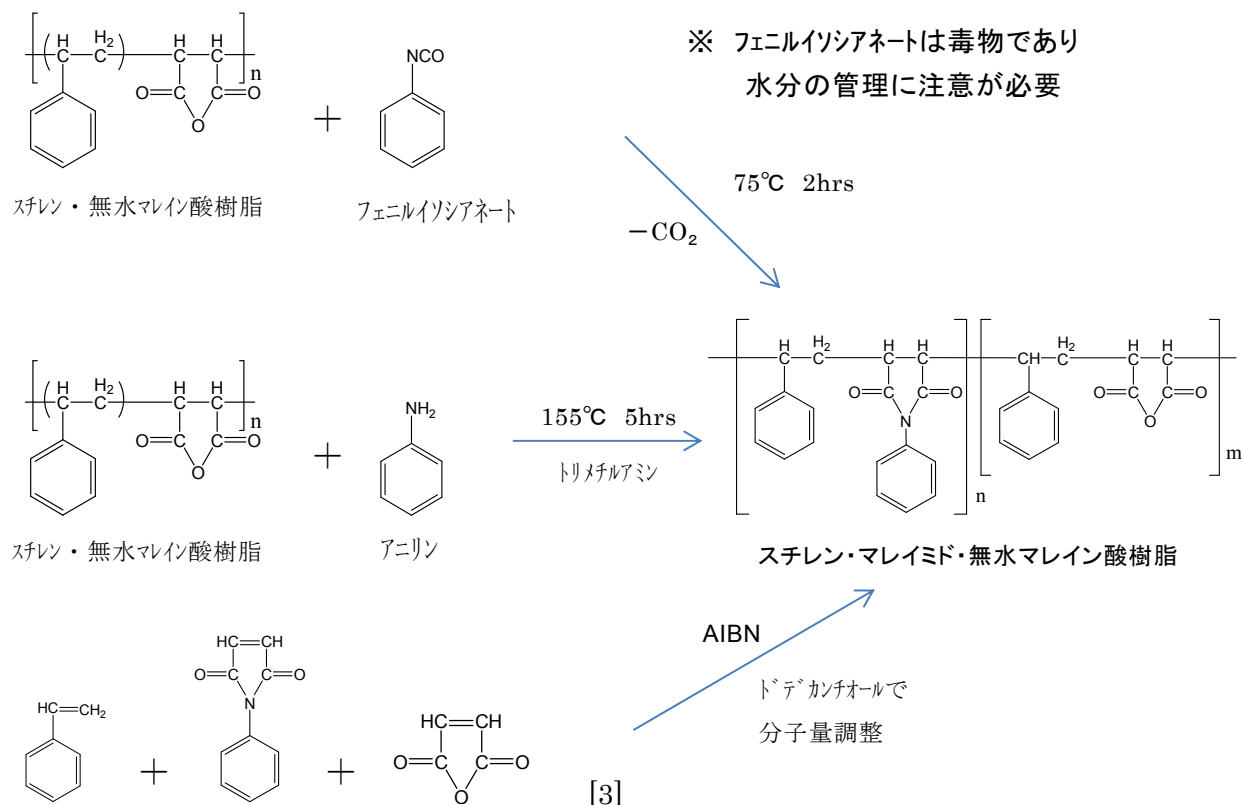


図 5.1 スチレン・フェニルマレイミド・無水マレイン酸樹脂の合成

5.2.3 スチレン・無水マレイン酸樹脂の感光化

スチレン・無水マレイン酸樹脂の無水マレイン酸部分と水酸基を有するアクリルモノマーを反応させる事により、カルボキシル基の生成と光反応性の二重結合の導入を同時に行うことを検討した。図 5.2 に SMA-1000 と HEA を反応させた際の FT-IR のチャートを示す。110℃で 8 時間の条件でも酸無水物環のピークが残り、図 5.2 で示す二級水酸基では、更に反応させるのは困難である事が分かった。

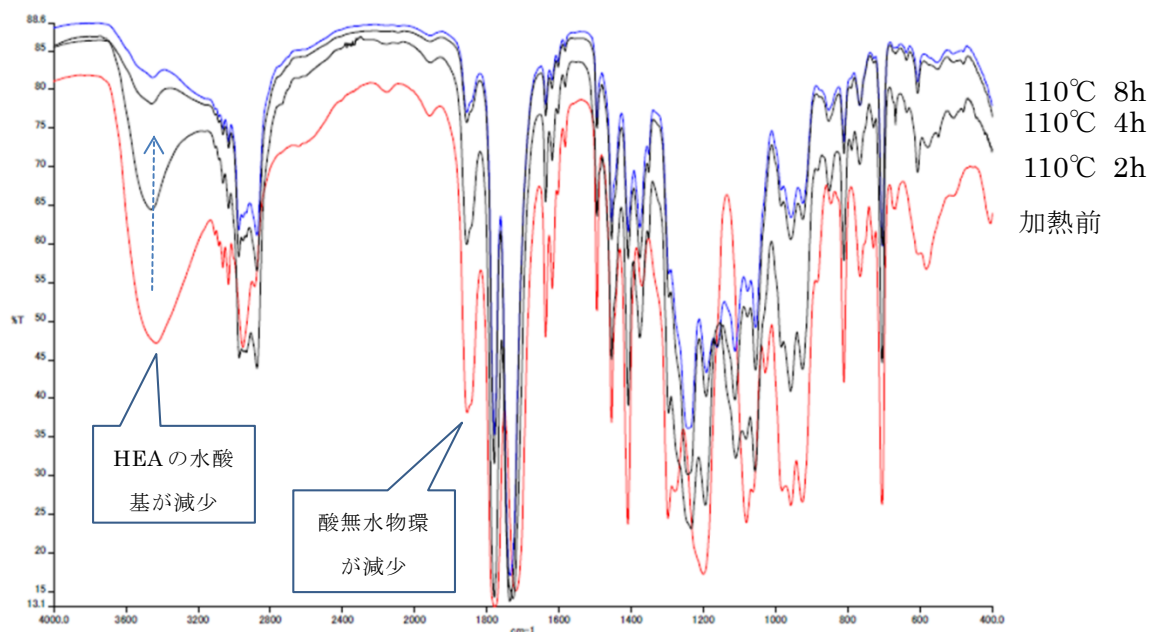


図 5.2 スチレン無水マレイン酸樹脂と HEA の反応

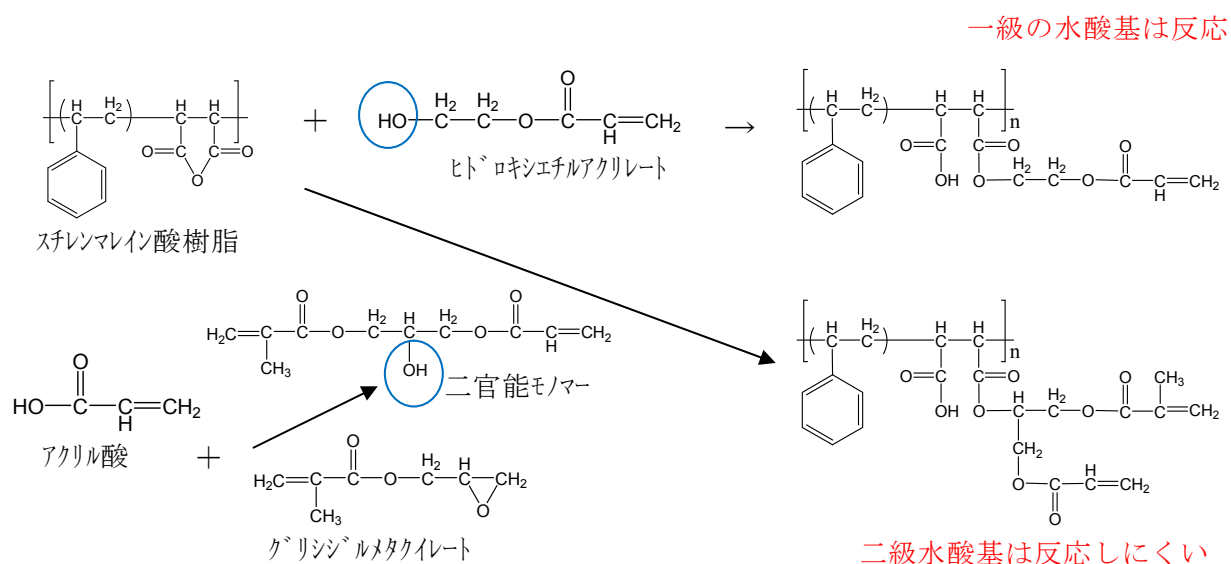


図 5.3 スチレン無水マレイン酸樹脂のアルカリ可溶・感光化

5.2.4 スチレン・フェニルマレイミド・無水マレイン酸樹脂の感光化

スチレン・無水マレイン酸樹脂をフェニルイソシアネートでイミド化し、無水マレイン酸部分に水酸基を有するアクリルモノマーを反応させて、アルカリ可溶の感光性樹脂を合成した。

具体的な合成方法として、500cc 三口セパラブルフラスコに川原油化製スチレン・無水マレイン酸樹脂 SMA-1000（スチレン：無水マレイン酸比 1：1、分子量 5,500）を 50.5g 量り取り、ここに 100 g の MIBK を加え加熱溶解した後、50℃のオイルバス中で溶解させた後、フェニルイソシアネート 8.9g（無水マレイン酸に対し 0.3mol）を滴下し、75℃の温度で 4 時間の加熱撹拌を行った。

次にダウケミカル社のヒドロキシエチルアクリレート（HEA）21.3g（無水マレイン酸残基に対し 1.05 当量）と酢酸リチウム 0.07g とヒドロキノン 0.05g を加え、還流条件下、ゲル化防止のため空気 0.5l/min を吹き込みながら 100℃で 5 時間撹拌を行った。更に 2g の HEA を追加、25g のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートと 25g の出光興産社製芳香族系高沸点溶剤イプゾール#150 を加え、還流管を外し 115℃で 5 時間の撹拌を行った。

ここで MIBK が揮発すると同時に、フラスコ側面に図 5.4 の写真のような不溶物が付着し始めたため、DMSO を加え溶解させた。

そこで、図 5.4 のようにフェニルイソシアネートをシクロヘキシルイソシナネートに変更し、再度同様の手順で合成を行ったところ、DMSO の添加がなくとも不溶物の析出は無かった。

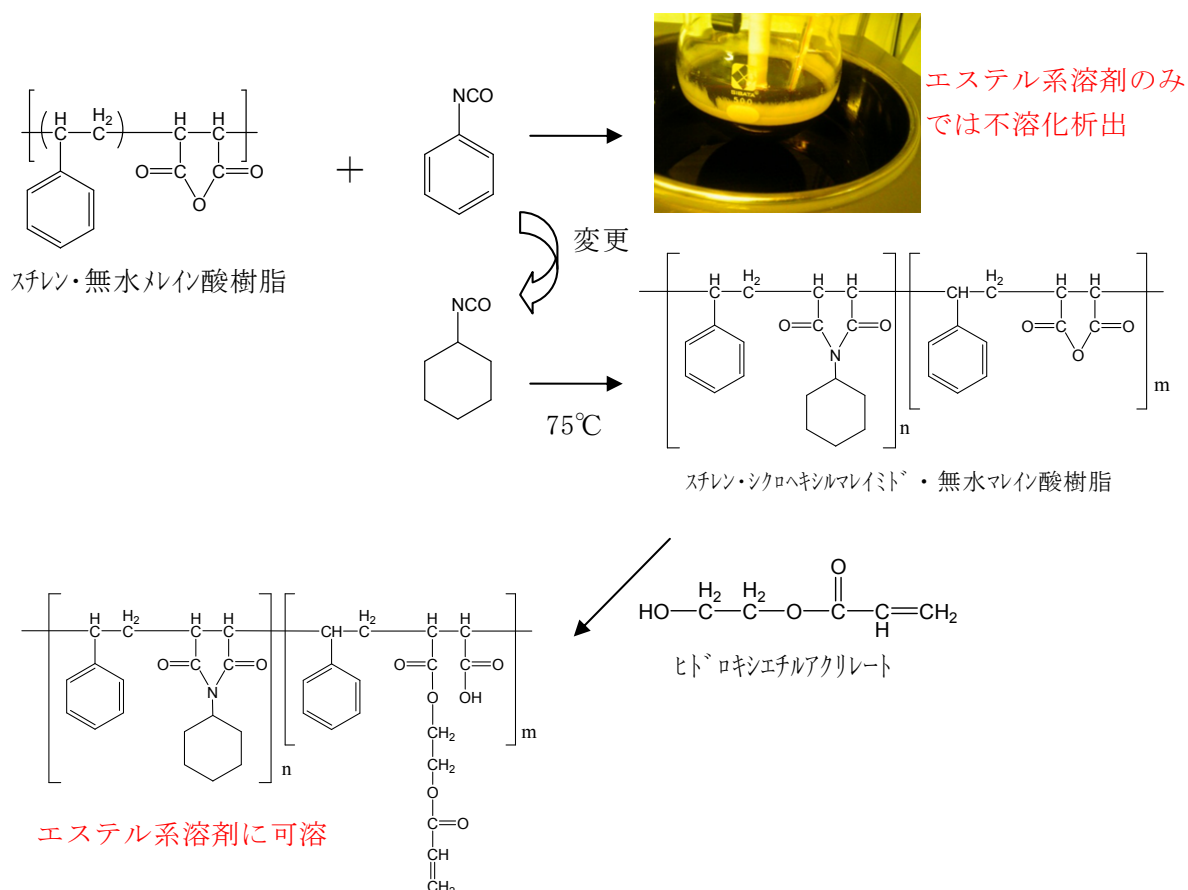


図 5.4 スチレン・無水マレイン酸樹脂の変性

5.2.5 共重合でのスチレン・シクロヘキシルマレイミド・無水マレイン酸樹脂の合成

共重合によりスチレン、シクロヘキシルマレイミド（フェニルマレイミド）、無水マレイン酸の比率を変えて合成した。

具体的な合成方法として表 5.3 のNo.15 を例に説明する。500cc 三口セパラブルフラスコに、スチレン 13g、シクロヘキシルマレイミド 22.4g、無水マレイン酸 24.5g、ドデカンチオール 0.2g、AIBN 0.8g を量り取り、ここに 150 g のアセトンを加え、5 分間窒素置換を行った後、60℃の温度で 4 時間の加熱撹拌を行った。次の反応でアクリルモノマーを加え関係で、ラジカルが残っていた場合は樹脂のゲル化が起こるため、50g の MIBK を加え、還流管を外した状態で温度を 90℃まで上げ、アセトンを揮発させながら AIBN の失活を行った。

次にダウケミカル社のヒドロキシエチルアクリレート（HEA）21.3g（無水マレイン酸残基に対し 1.05 当量）と酢酸リチウム 0.07g とヒドロキノン 0.05g を加え、再度還流管を取り付け還流条件下、ゲル化防止のため空気 0.5ℓ/min を吹き込みながら 100℃で 5 時間撹拌した。更に 2g の HEA を追加、25g のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートと 25g の出光興産社製芳香族系高沸点溶剤イブゾール#150 を加え、還流管を外し 115℃で 5 時間の撹拌を行った。

合成された樹脂は、重量換算で不揮発分が 50%になるように、プロピレングリコールモノエーテルアセテートで調整し、表 5.2 の予備評価用組成物にて評価した結果を表 5.3 に示す。

表 5.2 樹脂評価用組成物

分類	原料名	配合量
光硬化性樹脂	試験樹脂	20（固形分：10）
光重合開始剤	イルガキュア 369	0.5
銅の変色防止剤[4]	メラミン	0.2
光重合モノマー	DPHA	2.0
消泡・レベリング剤	ポリフローNo.90	0.1

既存のスチレンマレイン酸樹脂 SMA-1000 をベース樹脂として変性し、フェニルイソシアネートを使用した場合は、表 5.3 のNo.7 と 8 の比較で、無水マレイン酸に対し 30%、シクロヘキシルイソシアヌレートを使用した場合はNo.10 と 11 の比較で 20%が適正と考えられ、それ以上イミド化率を上げた場合は 1wt%Na₂CO₃ 現像液では現像が困難な結果となった。

既存のスチレンマレイン酸樹脂をイミド化した場合、分子量のバラツキは少ないと考えられるが、モノマーの種類や比率が容易に変えられず、変更の自由度が少ないため、No.10 以降は共重合により樹脂を合成したが、現像性が著しく悪く、開始剤を 5 倍量、連鎖移動剤 5 倍、反応時間を半分にした合成条件で現像が可能となった。

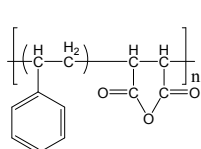
また、現像性を上げるための一手段として、スチレンをパラビニル安息香酸に変更して樹脂酸価を上げた表 5.3 のNo.22 では、現像性は向上したが、はんだ耐熱性試験を行った後にレジスト表面が白化する現象が発生した。

表 5.3 主だったマレイミド導入樹脂の評価結果

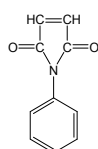
No.	St	PMI (PIC)	CMI (CIC)	MA	HEA (アクリル)	合成内容、前行からの変更点等	現像性	はんだ 耐熱
1	50	25	—	25	50	SMA-1000／PIC／701A(エア吹き込み無)	ゲル化	
2	50	—	—	50	50	SMA-1000／HEA／(エア吹き込み無)	ゼリー状	
3	50	—	—	50	50	SMA-1000／HEA	○	△
4	50	10	—	40	40	SMA-1000／PIC／HEA	—	—
5	50	10	—	40	40	↑110℃×4h 追加加熱	○	△
6	50	20	—	30	60	SMA-1000／PIC／701A	—	—
7	50	20	—	30	30	SMA-1000／PIC／HEA	×	—
8	50	15	—	35	35	SMA-1000／PIC／HEA	○	△
9	50	15	—	35	25	SMA-1000／アニリン／HEA	—	—
10	50	—	15	35	35	SMA-1000／CMI／HEA	△～×	○
11	50	—	10	40	40	SMA-1000／CMI／HEA	○	△
12	50	25	—	25	25	St／PMI／MA／HEA	×	—
13	33	33	—	33	33	St／PMI／MA／HEA 110～120℃8h	×	—
14	33	33	—	33	33	St／PMI／MA／HEA 125℃4時間	×	—
15	25	25	—	50	50	St／PMI／MA／HEA	×	—
16	25	—	25	50	50	St／CMI／MA／HEA	×	—
17	25	—	25	50	50	St／CMI／MA／HEA 開始剤 5 倍、移動剤 2 倍、反応時間 1/2	△	○
18	—	—	50	50	50	CMI／MA／HEA 反応 1h	×	—
19	—	—	50	50	50	CMI／MA／HEA 反応 2h	×	—
20	—	—	50	50	50	CMI／MA／HEA 反応 4h	×	—
21	25	25	—	50	50	St／PMI／MA／HEA 開始剤 5 倍、移動剤 2 倍、反応時間 1/2	○	△
22	25	—	25	50	50	St／CMI／MA／HEA 開始剤 5 倍、移動剤 5 倍、反応時間 1/2	○	○
23	25 PVA	—	25	50	50	PVAP／CMI／MA／HEA 開始剤 5 倍、移動剤 2 倍、反応時間 1/2	○	○ 白化

評価

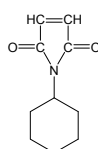
現像性 ○：60 秒以内に除去 △：60～180 秒で現像 ×：溶解せず —未評価
 はんだ耐熱性 ○：260℃30 秒×3 回 OK △：1 回 OK、2 回 NG ×：1 回 NG —未評価



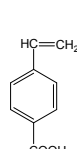
SMA-1000



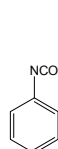
PMI



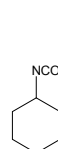
CMI



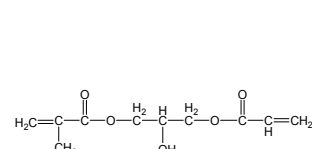
PVA



PIC



CIC



701A

一般的な共重合の条件で合成した樹脂No.16のGPCチャートを図5.5に示し、開始剤を5倍量、移動剤5倍量、反応時間を半分として合成した樹脂No.22のGPCチャートを図5.6に示す。また、比較として3.2.4 アルカリ可溶感光性樹脂の合成でノボラックタイプのエポキシアクリレートに酸無水物を付加した樹脂のGPCチャートを図5.7に示し、表5.4にそれぞれの比較を示す。

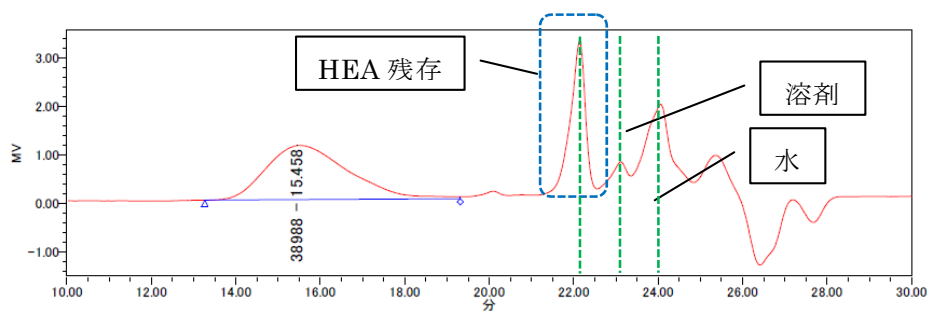


図 5.5 通常条件で合成した共重合樹脂の GPC チャート

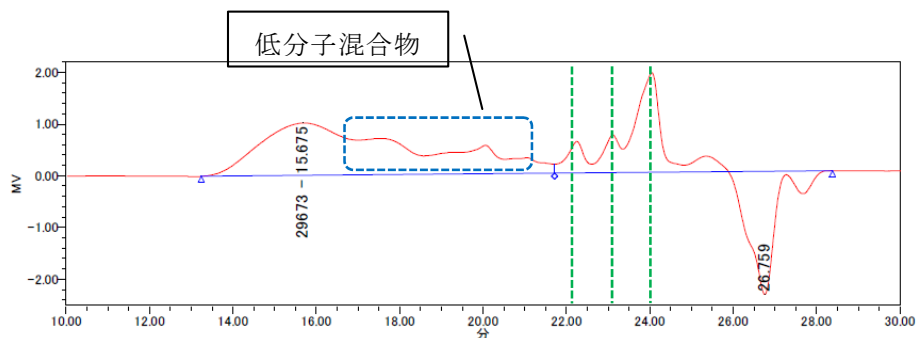


図 5.6 重合を調整し合成した共重合樹脂の GPC チャート

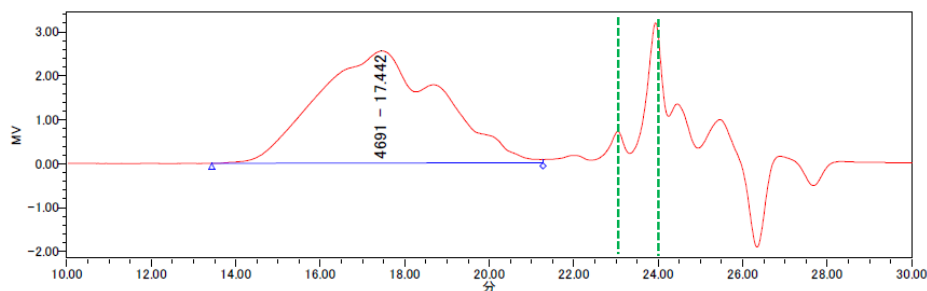


図 5.7 クレゾールノボラックエポキシアクリレートの THPA 付加品の GPC チャート

表 5.4 共重合樹脂とエポキシアクリレート酸無水物付加品の比較

No.	合成樹脂組成	Mn	Mw	Mp	分散度	評価
5.5	St・CM・MA・HEA	14,465	39,194	38,988	2.75	現像 NG
5.6	St・CM・MA 重合調整・HEA	2,053	25,526	29,673	12.43	現像 OK
5.7	NV・AA・THPA	2,520	10,759	4,691	4.27	現像 OK

今回のスチレン・シクロヘキシルマレイミド・無水マレイン酸共重合体にヒドロキシエチルアクリレートを反応させた樹脂は、分子量が大きい場合、現像が困難であり、分子量を抑えた場合は現像可能との結果となったが、分子量が大きい（図 5.5）状態では、同時に酸無水物の開環も起こり難く、HEA が未反応で残存していることが確認された。

5.3 有機・無機シリコンハイブリッドによる高機能化

最初の実験として、第 3 章で合成した樹脂を用い、有機・無機ハイブリット化によりソルダーレジストとしての特性がどのように変わるかを確認した。

5.3.1 試薬

使用した試薬として、感光性樹脂の合成に使用したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 N-695（エポキシ当量 215g/eq、軟化点 96℃）、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 HP-7200（エポキシ当量 260g/eq、軟化点 60℃）、ナフタレン型 HP-4700（エポキシ当量 164g/eq、軟化点 89℃）は、DIC 社の工業品を使用した。樹脂を溶解させる溶剤として、大阪有機化学工業社製の工業品であるジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（商品名ジューキゾール CA）と出光興産社製芳香族系高沸点溶剤（商品名イプゾール#150）を使用した。アクリル酸および 1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物（以降 THPA）には関東化学の試薬鹿 1 級を使用した。触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライドは関東化学の試薬鹿特級、重合禁止剤としてセイコーケミカル社製フェノチアジンを使用した。

ゾル-ゲル法の無機成分としては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103)、フェニルトリエトキシシラン(KBE-103)は、信越化学工業社製の工業品を使用。テトラエチルトラエトキシシラン(TEOS)は関東化学の試薬鹿 1 級を使用した。触媒としてジラウリル酸ジブチル錫は東京化成工業の試薬を使用した。

組成物の作製に使用した光重合開始剤として、イルガキュア 369 は BASF 社、消泡・レベリング剤として、共栄社のポリフローNo.90、紫外線硬化性モノマーとして日本化薬社製のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名 DPHA）を使用した。また銅回路の変色防止剤[4]として、メラミンを使用した。

5.3.2 装置

樹脂合成の反応状態を確認するために使用した赤外分光光度計としてパーキンエルマー社の FT-IR Spectrum100 を使用した。

露光機は、オーク製作所製メタルハライド露光装置 HMW-680C、アルカリ現像機は東京化工機製のフルコーンノズル式の現像槽（150ℓ）1 槽、循環水洗、流水水洗各 1 槽の試験装置を使用した。

粘度測定は東機産業の TV-33 ビスコテスター、表面硬度については東洋精機製作所の鉛筆引っかき塗膜硬さ試験機（手動式）、はんだ槽は第 3 章の図 3.3、試験基板は図 3.4 と同様の太洋電機産業社の POT-400C 型を使用、はんだは、千住金属工業社製 ECO SOLDER M705(96.5Sn-3.0Ag-0.5Cu)を使用した。

5.3.3 アルカリ可溶感光性樹脂の合成

図 5.8 に示す 3 種類のエポキシ樹脂に、それぞれ光硬化基の導入としてアクリル酸を反応させ、次にアルカリ可溶化させるために酸無水物付加を行った。

その反応は、3.2.4 と同様の方法で合成したが、アルカリ可溶感光性樹脂の合成をノボラック型エポキシ樹脂を例にとり、再度、図 5.9 に示す。

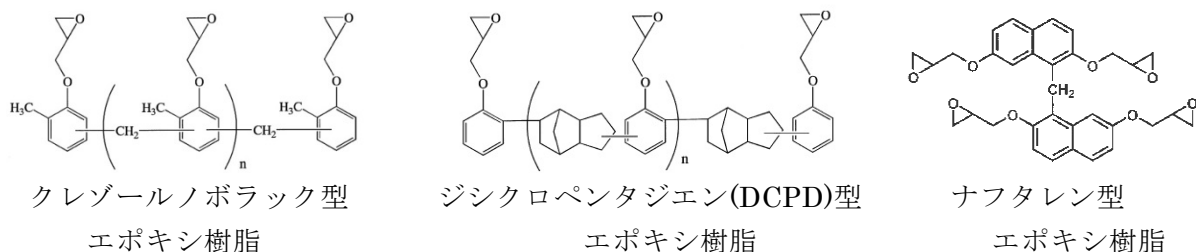


図 5.8 試験エポキシ樹脂

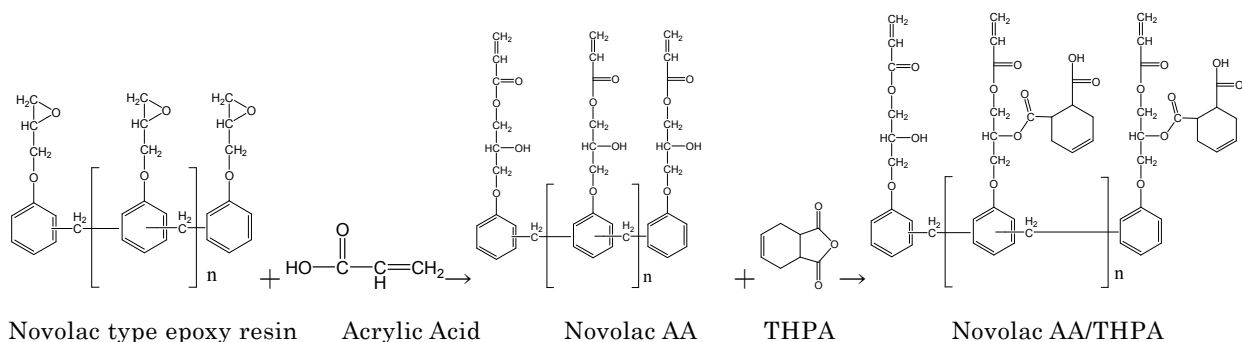


図 5.9 アルカリ可溶感光性樹脂の合成

5.3.4 感光性樹脂の有機・無機ハイブリット化

シランカップリング剤は図 5.10 に示す反応[5]で、加水分解によってシラノール (Si-OH) を生成した後、シラノール同士が徐々に縮合してシロキサン結合 (Si-O-Si) となり、シランオリゴマーを形成する。この縮合反応を充分進めるためには、副生成物のアルコールと水を系内から排出することが必要であるが、今回はシラノール基等を一部残した状態でレジスト組成物を作製し、露光、現像後に行う加熱処理で反応させることを試みた。

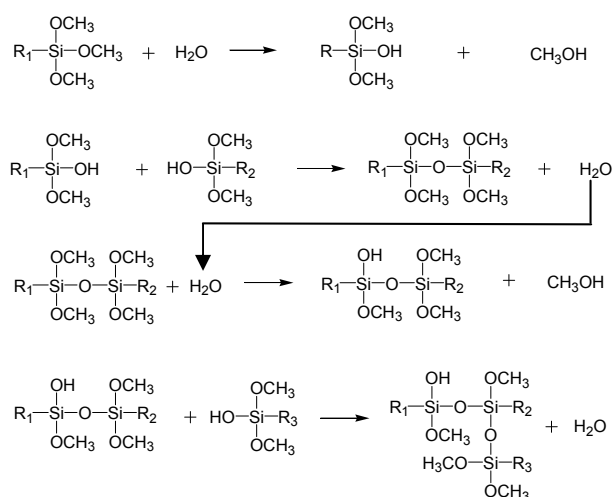


図 5.10 加水分解、縮合反応

確認試験として最初に 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (図 5.11) 20g に蒸留水 2g と、0.2g のジラウリル酸ジブチル錫を常温で攪拌し、3 時間後 (図 5.12) と 80℃で 1 時間還流加熱後、還流管を外し 1 時間加熱 (図 5.13)、同様に 100℃で処理した時の GPC チャートを図 5.14 に示す。常温 3 時間の攪拌のみで、スチレン換算の分子量 1205 のピークが確認された。しかし、80℃の加熱においてピークトップは 1,341 に移動、100℃においても 1,440 であり、大幅な分子量増加は確認できなかった。

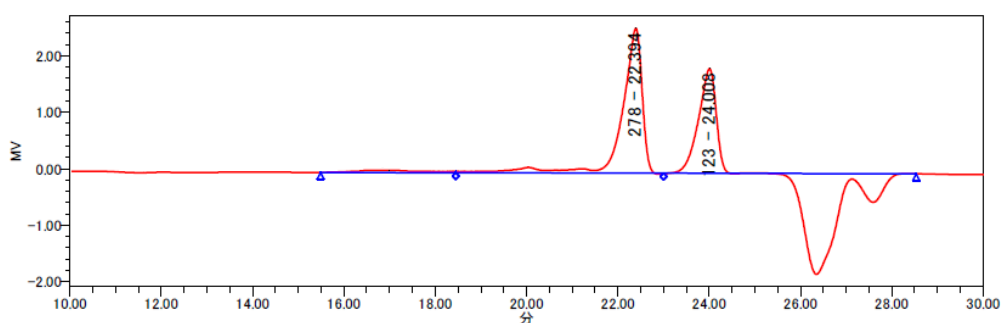


図 5.11 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

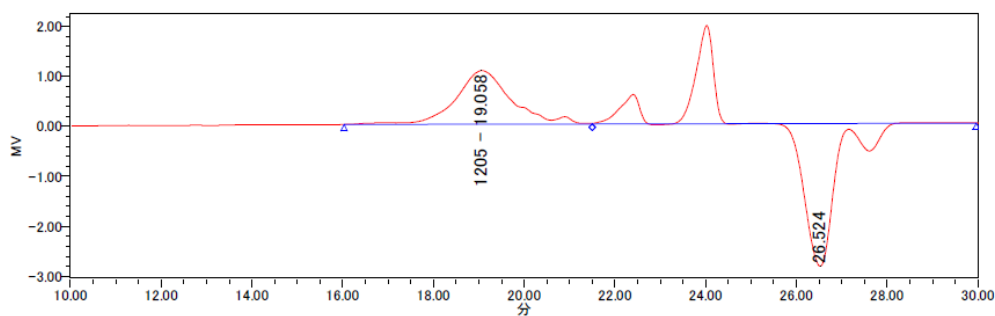


図 5.12 常温 3 時間加水分解

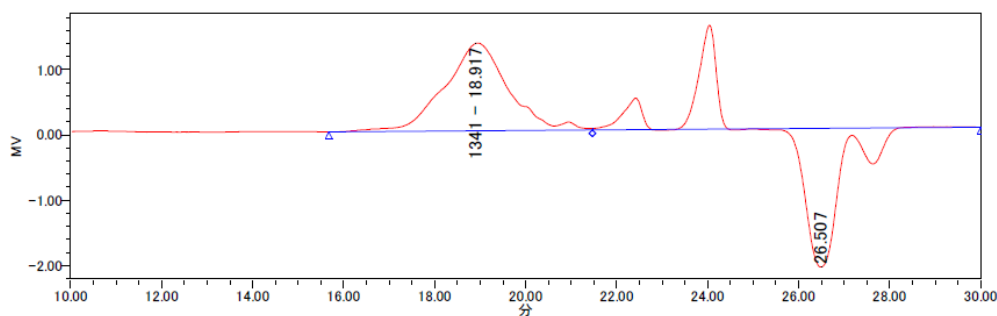


図 5.13 80℃1 時間還流加熱+1 時間開放加熱

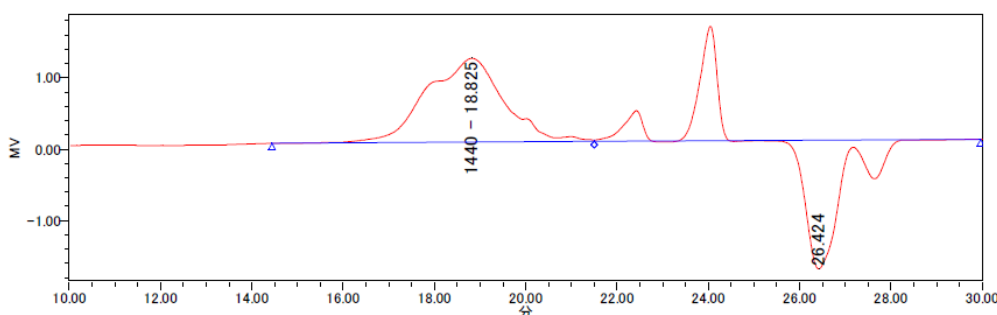
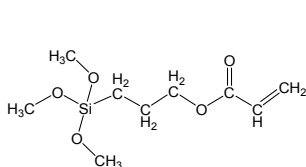
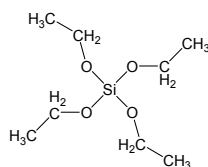


図 5.14 100℃1 時間還流加熱+1 時間開放加熱

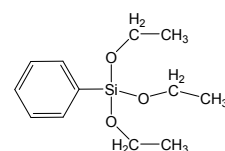
感光性樹脂の有機無機ハイブリッド化として、図 5.15 のシラン化合物と水、加水分解触媒を加え、3 時間の常温撹拌を行い、加水分解を行った後、2.3 で作製した感光性樹脂を加え、ゲル化防止のための空気を吹き込みながら、80℃還流下で 1 時間の撹拌加熱、その後、還流方式から副生成物であるアルコールと水を回収する方式に切り替えて 80℃1 時間の撹拌加熱を行い、液状の目的樹脂混合物を得た。



3-Acryloxypropyl trimethoxysilane
(APTMS)



Tetraethyl orthosilicate
(TEOS)



Phenyltriethoxysilane
(PTEOS)

図 5.15 アルコキシシラン

5.3.5 アルカリ可溶感光性レジストの試作

光重合開始剤、硬化触媒、光硬化性を上げる目的の反応性希釈剤、スクリーン印刷用の消泡・レベリング剤を予め井上製作所製 3 本ロールミルにて組成物を分散させた。次いで、出来上がった試験樹脂を感光性樹脂の固形分比率で混合し、ソルダーレジスト組成物とした。

表 5.5 ソルダーレジスト組成物

分類	原料名	配合量
光硬化性樹脂	試験樹脂	22 (固形分 : 10)
光重合開始剤	イルガキュア 369	0.5
銅の変色防止剤	メラミン	0.2
光重合モノマー	DPHA	2.0
消泡・レベリング剤	ポリフローNo.90	0.1

ロールミルで予備分散後、合成樹脂と混合

5.3.6 試験基板の作製

2.5 で作製した感光性組成物を、予め $35\mu\text{m}$ の銅箔をパターンエッチングした銅張積層板上にスクリーン印刷で塗布を行い、 80°C の熱風循環式乾燥炉で 30 分の乾燥を行った後、オーク製作所のメタルハライドランプ露光機 HMW-680C にて所定の光量を照射した。

感度については、フィルム上にコダック社製ステップタブレット T-14 を貼付け、露光後、 30°C 1 wt% の炭酸ナトリウム水溶液を用いスプレー圧 0.2MPa で 60 秒、循環水洗 20 秒、流水で 20 秒の条件で現像を行い、塗膜が膜状に残存した段数を感度とした。

その他の評価については、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光量で露光後、 150°C の熱風循環式乾燥炉で 60 分間の硬化を行い比較試験用サンプルを作製した。

なお、熱分析用試料の作製については、銅箔鏡面にスクリーン印刷により 3 回の重ね塗り（乾燥は、 80°C で 10 分+10 分+30 分）を行い、露光後、ポストキュア温度を変更し、はんだ耐熱性を確認した。

はんだ耐熱性は、ロジン系のフラックスを塗布後に 260°C のはんだ浴に試験基板を 30 秒間浮かべ、塗膜の剥れ、レジスト膜へのはんだのもぐり込みの有無を確認した。

5.3.7 熱分析

3.4.1 項と同様に、硬化物のガラス転移温度は動的粘弾性測定 DMS6100(Seiko, Japan)と熱機械測定 TMA/SS120(Seiko, Japan)によって調べた。

DMA : 50mm (測定長 10mm) $\times 5\text{mm} \times 0.05\text{mm}$

昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 1Hz 測定モード : 引張り

TMA : 50mm (測定長 10mm) $\times 3\text{mm} \times 0.05\text{mm}$

昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 荷重 5g 測定モード : 引張り

5.3.8 ハイブリッド樹脂の合成

ハイブリッド化する前のアルカリ可溶感光性樹脂の合成に関しては、3.1 アルカリ可溶感光性樹脂の合成と同様の手順で樹脂を合成した。

感光性樹脂の有機・無機ハイブリット化として、500cc 三口セパラブルフラスコに 28.1g の 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(以降 APTMS と訳す)と 8.32g のテトラエチルテトラエトキシシラン(TEOS)、3.64g の蒸留水、0.36g のジラウリル酸ジブチル錫を計り取り、窒素置

換後、常温で 130rpm 3 時間の攪拌を行った。

次に、3.2 で作製したノボラック型エポキシ樹脂のアクリレート酸無水物付加物を 60.0g 加え、還流条件下、ゲル化防止のため空気 0.5ℓ/min を吹き込みながら 80℃で 1 時間攪拌後、還流方式から副生成物であるアルコールを回収する方式に切り替えて更に 80℃1 時間の攪拌加熱を行い、クレゾールノボラック型アクリレートの有機無機ハイブリッドアクリルオリゴマーの混合物を得た。

同様の合成方法で、ゾル-ゲル法の無機成分である TEOS をフェニルトリエトキシシラン (PTEOS)9.60g に変更し、アクリルオリゴマーの変更品で組成物を作製した。

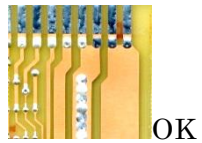
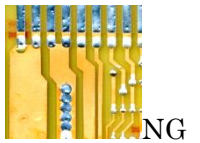
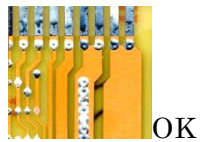
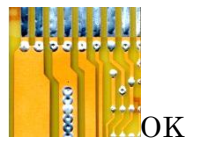
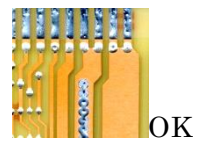
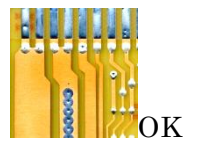
また、次の実験として、APTMS で作製した有機・無機ハイブリッドオリゴマーに、3.2 で作製した感光性樹脂クレゾールノボラックタイプをジシクロペンタジエン、ナフタレンタイプに変更した樹脂を用い、同様のアルカリ可溶の有機・無機ハイブリッド材料を作製した。

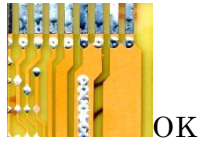
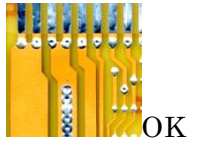
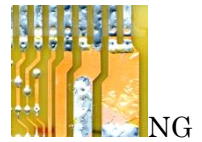
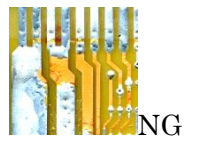
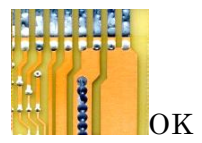
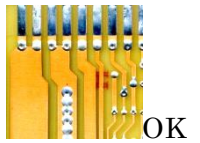
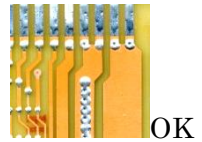
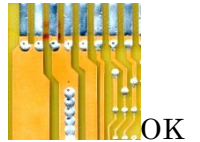
5.3.9 ソルダーレジスト膜としての物性評価

5.3.8 で作製した有機・無機ハイブリッド樹脂を、表 5.4 のアルカリ可溶感光性レジストの試作処方でソルダーレジストを作製し、5.3.6 試験基板の作製方法で塗膜形成したソルダーレジストの光硬化性の指標となるステップタブレット段数とはんだ耐熱性の試験結果を表 5.6、熱分析結果を表 5.7 に示す。

また、表 5.5 の№3 では有機・無機ハイブリッドオリゴマーの代わりに、アクリル基量が同等になるように 6 官能アクリルモノマーを加え光硬化性の比較を比較した。

表 5.6 光硬化性とはんだ耐熱性

Entry		ステップタブレット感度				はんだ耐熱性 260℃ 30sec	
		250mJ	500mJ	750mJ	1000	1 Cycle	3 Cycles
1	ノボラック Ac/THPA	2	4	5	6	 OK	 NG
2	ノボラック AT + APTMS : TEOS(3:1)	12	14	14	—	 OK	 OK
3	ノボラック AT + DPHA	8	10	11	12	 OK	 OK
4	ナフタレンタイプ Ac/THPA	0	0	0	1		

5	ナフタレンタイプ° AT + APTMS : TEOS (3:1)	7	10	11	12	 OK	 OK
6	DCPD タイプ° AT/THPA	3	6	7	8	 NG	 NG
7	DCPD タイプ° AT + APTMS : TEOS (3:1)	12	14	14	—	 OK	 OK
8	DCPD タイプ° AT + APTMS : PTEOS (3:1)	11	13	14	—	 OK	 OK

APTMS: 3-Acryloxypropyl trimethoxysilane
TEOS: Tetraethyl orthosilicate
AT:Acrylate+THPA

DPHA : Dipentaerythritol hexaacrylate
PTEOS: Phenyltriethoxysilane

№1 と 2、4 と 5、6 と 7 のから比較から、有機・無機ハイブリッドオリゴマーの添加による、光硬化性のアップおよび、はんだ耐熱性の大幅な改善が確認された。

また、№3 で使用したオリゴマーの DPHA は一般的に非常に光硬化性の良い物として知られているが、それと比較しても№2 の組成物は硬化性が良く、№2 の 250mJ/cm² のステップタブレット残存段数と、№3 の 1000mJ/cm² の残存残数が共に同じ事から、DPHA の 4 倍の光硬化性が得られたと換算する事ができる。更に、№4 のナフタレンタイプのアクリレートに至っては、光硬化性が悪く 1000mJ/cm² でもレジスト膜が残存しない状態であったが、№5 で有機・無機ハイブリッドオリゴマーを添加する事によって、250mJ/cm² の光量でもレジスト硬化膜を得ることが出来た。

表 5.7 熱分析結果

		Tg (DMA)	Tg (TMA)	CTE 40-60℃	CTE 140-160℃
1	ノボラック Ac/THPA	121 °C	83 °C	76 ppm	161 ppm
2	ノボラック AT+APTMS : TEOS (3:1)	122 °C	93 °C	87 ppm	152 ppm
3	ノボラック AT+APTMS : TEOS (1:1)	130 °C	92 °C	74 ppm	157 ppm
4	ノボラック AT+APTMS : TEOS (1:3)	127 °C	89 °C	53 ppm	142 ppm
5	ノボラック AT+DPHA	125 °C	91 °C	69 ppm	162 ppm
6	ナフタレンタイプ° Ac/THPA	—	—	—	—

7	ナフタレンタイプ° AT+APTMS : TEOS (3:1)	127 °C	93 °C	69 ppm	132 ppm
8	DCPD タイプ° Ac／THPA	—	—	—	—
9	DCPD タイプ° AT+APTMS : TEOS (3:1)	145 °C	106 °C	69 ppm	132 ppm
10	DCPD タイプ° AT+APTMS : PTEOS (3:1)	160 °C	106 °C	77 ppm	159 ppm

熱分析で、メイン樹脂にノボラック樹脂を用い、ゾル-ゲル法の無機成分の比率を 3:1 から 1:3 に変更（表 5.6 の№2,3,4）したときの DMA チャートを図 5.15 に示す。温度による粘弾性の変化を小さくする効果は、TEOS より APTMS の比率を増やした方が効果は大きく、T_g 付近の挙動変化が少なくなった事から、高温のはんだに触れた時の動きも少なく、はんだ耐熱性が高くなったと推察される。

APTES と同じアクリル基濃度となるように DPHA を添加し比較した DMA チャートが図 5.16 になる。DPHA の添加でも架橋密度が高くなり同様の効果が確認させたが、APTES を添加した方が更に効果は高く、アクリルによる効果だけでなく有機・無機ハイブリットの相乗効果が発現していると考ええる。

樹脂骨格の違いを比較した DMA チャートを図 5.17 に示す。表 5.6 の№2,7,9 を比較すると、№9 のジシクロペンタジエン (DCPD) タイプの T_g が高く、再度ゾル-ゲル法の無機成分として、DCPD タイプをベースに、TEOS (№9) と PTEOS (№10) を比較すると、TEOS (№9) を使用した物は CTE が低く、PTEOS (№10) は T_g が高くなることが確認出来た。

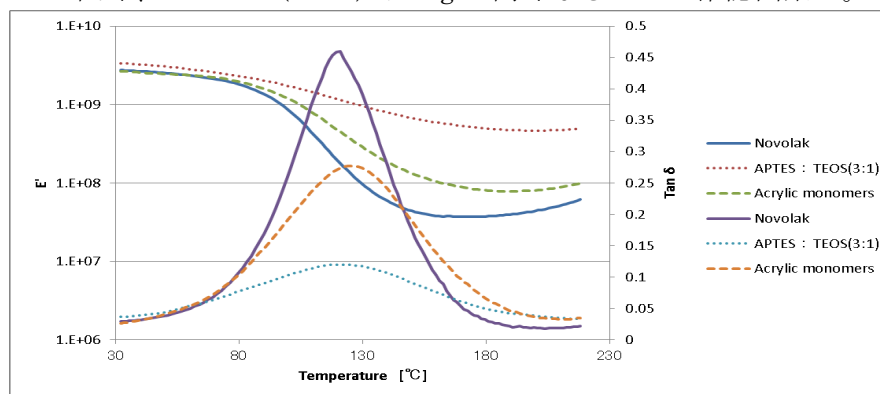


図 5.15 多官能モノマーDPHA と Si オリゴマーの DMA 比較

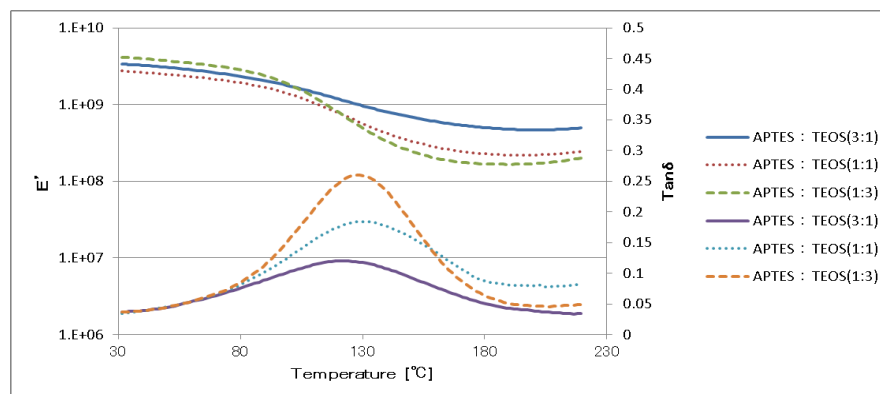


図 5.16 APTMS と TEOS の比率変更の DMA チャート

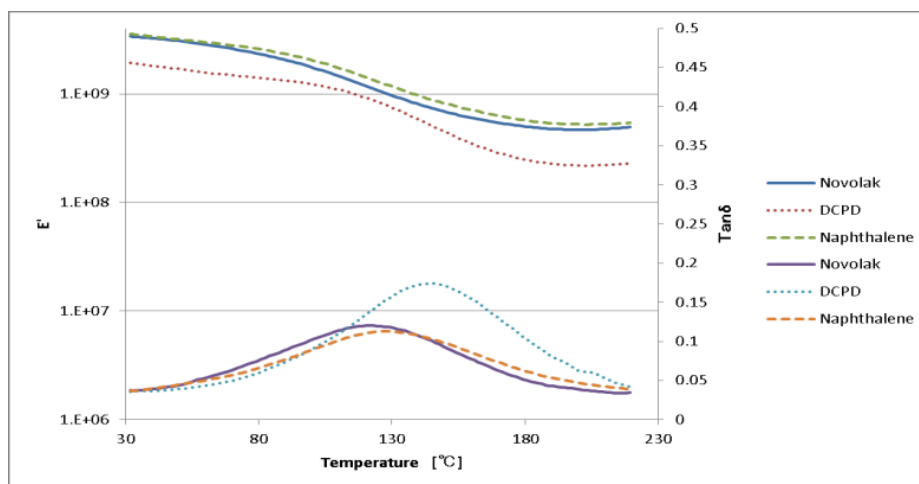


図 5.17 エポキシ樹脂を変更時の DMA チャート


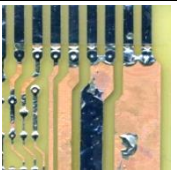
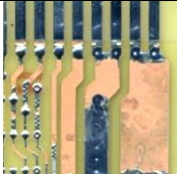
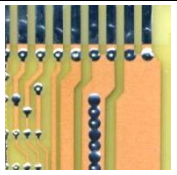
	80℃ 1h	100℃ 1h	120℃ 1h	150℃ 1h
260℃ 30 秒	 NG	 NG	 NG	 OK
260℃ 30 秒×3cycle	—	—	—	OK

図 5.18 ポストキュア温度の違いによるはんだ耐熱性

追加評価として、表 5.6No 2 の組成物を用いポストキュア温度を変えて、はんだ耐熱性が変わるかどうかの確認試験の結果を図 5.18 に示す。今回の組成物は、エポキシ樹脂等の熱硬化樹脂を混合していないにもかかわらず、熱を加えないと充分なはんだ耐熱性が得られないことが確認された。水分の影響であれば 120℃で 1 時間乾燥すれば問題ないと考えられることから、ここで何らかの熱による反応が起こっていると考えられる。

従来の耐熱性を有するアルカリ現像型ソルダーレジストは、図 2.19 のポストキュア（後加熱）によるカルボキシル基とエポキシ基の反応に示すように、現像後にポストキュアを行い、カルボキシル基とエポキシ基を反応させる事により高架橋物を形成させているが、今回の組成物においては、ゾル-ゲル法の無機成分として図 5.19 のようなモノマーが混合物として出来ていると考えられ、メトキシ基やシラノール基等が残存した状態で、露光、現像工程を経た後、加熱により図 5.20 のようなメイン樹脂の水酸基と脱メタノール反応[6]を起こすことにより高架橋物が得られたと考える。

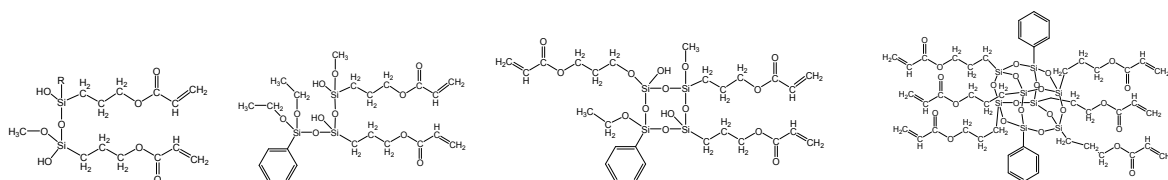


図 5.19 ゲルゾルーゲル法で出来た有機・無機成分（予想混合物）

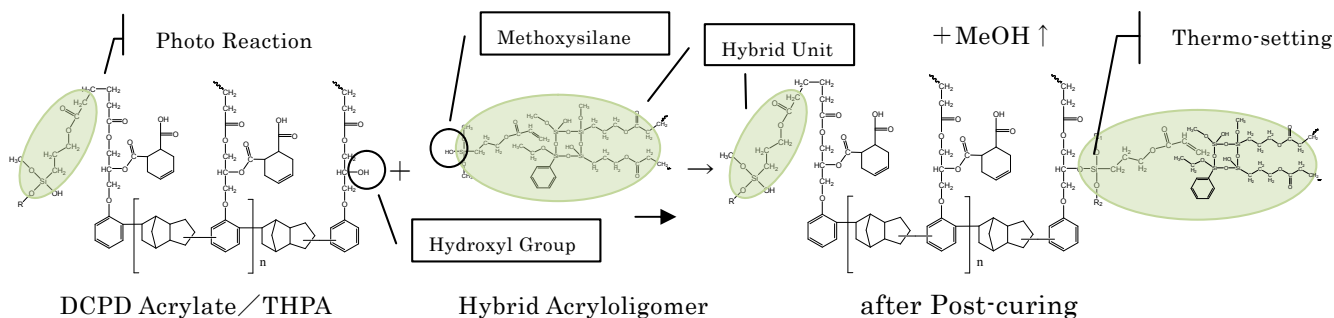


図 5.20 ポストキュア（後加熱）による水酸基とメトキシシラン部分縮合物との反応

5.3.10 経時粘度変化

前項のジシクロペンタジエン（DCPD）エポキシ樹脂のアクリレートに THPA を付加した樹脂に 3-アクリロイルトリメトキシシラン（APTMS）とフェニルトリエトキシシラン（PTEOS）を部分的に反応させた組成物と 5.2.5 の項で合成した共重合でのスチレン・シクロヘキシルマレイミド・無水マレイン酸樹脂の変性物（表では SCMM/AA と訳す）を同様の方法で有機・無機ハイブリッド化し、着色のための染料、光重合開始剤、酸価防止剤、消泡・レベリング剤を加えた感光性樹脂組成物の粘度変化を確認した結果を表 5.8、図 5.21 に示す。

DCPD タイプは、25℃の保管で約 7 週目にはゲル化を起し粘度測定不能となったが、共重合で作製した組成物は、4 週目過ぎ頃から分離し始めるが、攪拌で容易に均一化した。

図 5.4 に示す共重合物の酸無水物をモノマーの水酸基で開環させる方法では、樹脂中に水酸基を有しない構造となるが、エポキシアクリレートの場合には、エポキシ基が開環した際に生成する水酸基の影響で図 5.20 のような反応が常温でも起こりゲル化が起こったものと考えられる。

表 5.8 有機・無機ハイブリッド組成物の経時粘度変化

粘度 dPa・s/25℃（TI 値：5 回転値/50 回転値）								
	初期	7 日	14 日	21 日	28 日	35 日	42 日	49 日
DCPD/AA タイプ°	50 (1.05)	67 (1.07)	87 (1.04)	100 (1.06)	142 (1.10)	173 (1.09)	239 (1.23)	
SCMM/AA タイプ°	48	66 (1.09)	77 (1.09)	100 (1.14)	81※1 (0.92)	78※1 (0.85)	81※1 (0.86)	58※1 (0.80)

※1：高粘度物と低粘度物に分離しているが、攪拌で容易に均一化する

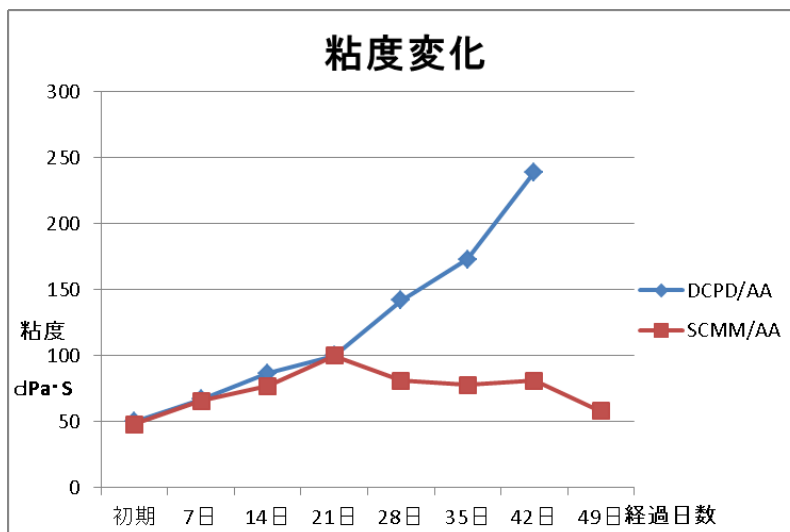


図 5.21 有機・無機ハイブリッド組成物の経時粘度変化

5.3.11 誘電特性の測定

本項までに評価してきた主だった材料についての誘電特性の確認を行った。

測定サンプルの作製方法は TMA、DMA 用と同様に、100Mesh テترونバイアス版を使用したスクリーン印刷で、銅箔鏡面上に試作材料を塗布し、80℃の熱風循環式乾燥炉で 15 分乾燥、室温まで自然冷却後に再度重ね印刷を行い、15 分乾燥後に 3 回目の印刷を行った。最後の乾燥を 20 分行った後、1.7mm×100mm の開口マスクを用いて、オーク製作所製メタルハライドランプの露光機 HMW-680GW で 800mJ/cm² の露光を行った。1wt%Na₂CO₃ 水溶液を用いた東京化工機製の現像液で 2 分間の現像を行い、150℃で 1 時間のポストキュアを行った後に銅箔から剥がし取り測定用サンプルとした。

誘電率、誘電正接の測定は、関東電子応用開発社製空洞共振器(5GHz)を用い、キーサイト・テクノロジー社製ネットワークアナライザーE-507 で測定した。同一サンプルの 3 回測定平均値を図 5.22、測定値、記号の説明を表 5.9 に示す。

5.3.12 誘電特性の結果及び考察

図 5.22 から感光性樹脂の基原料となるエポキシ樹脂として、クレゾールノボラックやナフタレンに比べ、ジシクロペンタジエン骨格のサンプルが誘電率、誘電正接ともに低い値を示すことが確認された。また、共重合で作ったスチレンマレイミド系樹脂については、誘電率は高いが、誘電正接は最も低い値を示した。

今回、ジシクロペンタジエンエポキシ樹脂ベースにアクリル酸と酸無水物を付加した樹脂を、フィラーを使用せず有機・無機ハイブリッド化することにより、さらに低い誘電率となり、後からエポキシ樹脂を混合したものについては、誘電正接が高くなることが確認された。これは、カルボキシル基とエポキシ基が反応した際に水酸基が新たに生成したためと考える。

また、今回の誘電率の最小値 2.5 以下は異常値と考えるのが妥当であり、測定値のバラツキ原

因は、サンプルの厚さをマイクロメーターで測定したことにより、凹凸の大きいサンプルは空気（誘電率1）を含めた最大膜厚を測定したために実際より小さい値となったと考えられる。今後、精度を上げるためには表面粗さを平均化する測定や厚膜化による共振器内挿入容量を増やす必要があると考える。

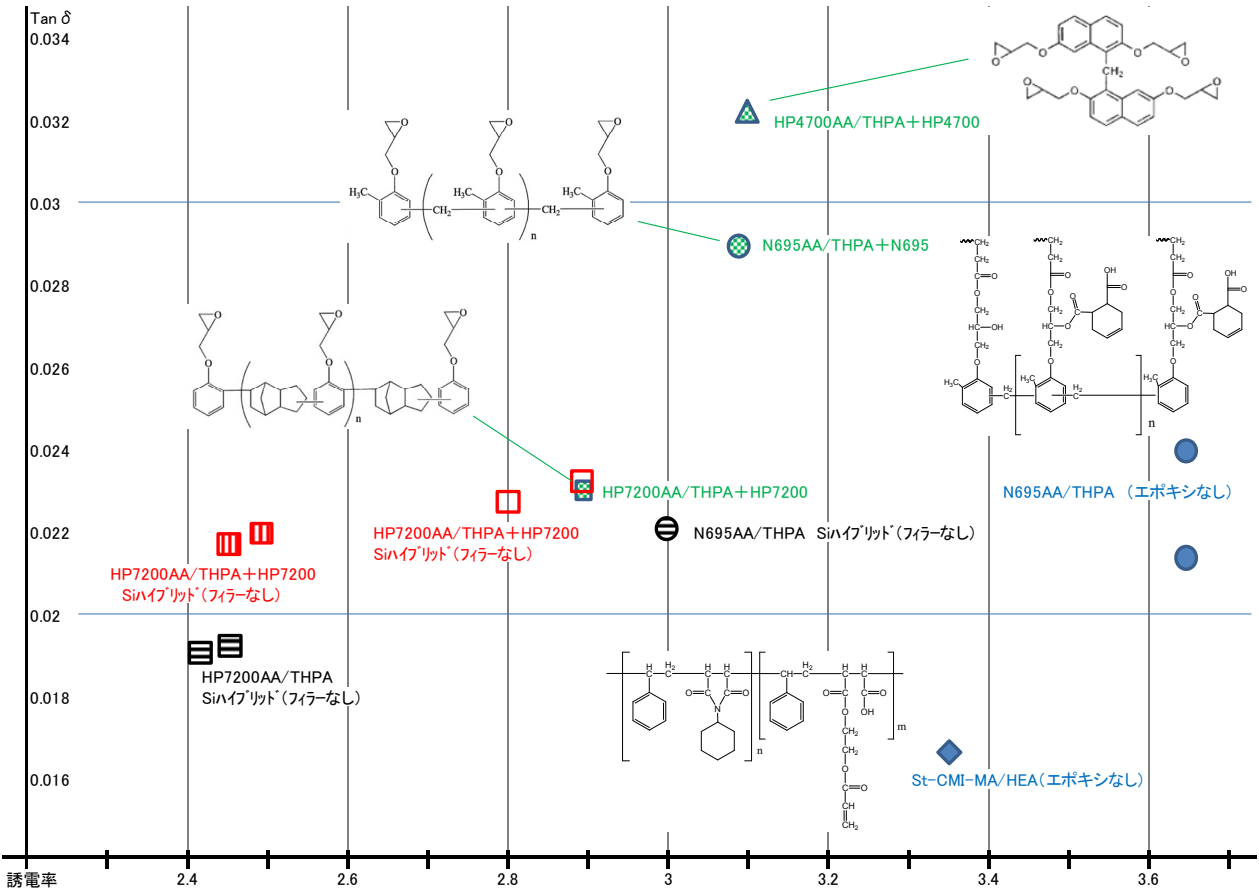


図 5.22 誘電率・誘電正接の比較

表 5.9 誘電率・誘電正接測定結果

関東電子応用開社製 発空洞共振器(5GHz)				記号の内容		比較点	
		誘電率	誘電正接	ノボラック	ナフタレン	DCPD	共重合
1	N695AA/THPA (表5.6.No.1の組成物)	3.64	0.0238	●			ノボラックと共重合の比較
1	再測定	3.62	0.0214				
2	St-CMI-MA/HEA (表5.3.No.22の組成物)	3.35	0.0167				
3	N695AA/THPA+N695 (3章3.3の組成物)	3.08	0.0291	●			ノボラック、ナフタレン、DCPD比較 エポキシ、フィラー(硫酸バリウム)含む
4	HP4700AA/THPA+HP4700 (3章3.3の組成物)	3.10	0.0322		▲		
5	HP7200AA/THPA+HP7200 (3章3.3の組成物)	2.87	0.0230			■	
6	N695AA/THPA Siハイブリッド (表5.6.No.2の組成物)	2.97	0.0221	●			ノボラックとDCPDの比較
7	HP7200AA/THPA Siハイブリッド (表5.6.No.8の組成物)	2.45	0.0192			■	
7	再測定	2.42	0.0189			■	
8	上記HP7200AA/THPA SiハイブリッドにHP7200を混合	2.49	0.0219			■	DCPDでエポキシの有無の比較
8	再測定	2.44	0.0217			■	
8	アジレント SPDR共振器(5GHz)での測定						
8	HP7200AA/THPA SiハイブリッドにHP7200を混合	2.80	0.0227			■	測定方法違い、測定のバラツキ具合
8	再測定	2.89	0.0232			■	

5.4 オキサゾリン化合物による高機能化

前項でエポキシ樹脂を混合使用した樹脂組成物の誘電正接が高くなる現象の改善策として、エポキシ樹脂の代わりにオキサゾリン化合物を使用し、誘電特性がどのように変わるかを確認した。組成物一覧表を表 5.10、ソルダーレジストとしての物性を表 5.11、誘電特性の比較を図 5.23 に示す。

表 5.10 組成物一覧表

	No.1	No.2	No.3	No.4
ハイブリット [®] 樹脂組成物 1	104.2			
ハイブリット [®] 樹脂組成物 2		122.0	122.0	122.0
エポキシ樹脂ワニス 2 HP-7200/CA75				26.7 (固形分 20)
RPS-1005/CA50	40.0 (固形分 20)	40.0 (固形分 20)		
DPHA	5.0			
Irg369	2.5	5.0	5.0	5.0
メラミン	0.5	1.0	1.0	1.0
KS-66	0.5	0.5	0.5	0.5

ハイブリット[®]樹脂 1 : DIC 社製ジシクロペンタジエン(DCPD) エポキシ樹脂 HP-7200 のアクリレート/THPA 付加物と 3-アクリロキシプロピルメトキシシランとジメチルジメトキシシランを 1:1 で混合した加水分解、縮合物混合物

ハイブリット[®]樹脂 2 : DCPD エポキシ樹脂のアクリレート/THPA 付加物と 3-アクリロキシプロピルメトキシシランの加水分解、縮合物混合物

HP-7200/CA : 100g の DIC 社製エポキシ樹脂 HP-7200 を 33.3g のカルビトールアセートで溶解したワニス

1005/CA50 : 100g の日本触媒製を 100g のカルビトールアセートで溶解したワニス



表 5.11 評価結果一覧

	No.1	No.2	No.3	No.4
感度 200mJ/cm ²	5	5	7	4
800mJ/cm ²	9	9	11	8
耐熱性 260℃×10 秒	○	○	○	○
260℃×30 秒	×	△	△	○
誘電率 (5GHz 空洞共振)	2.59	2.67	2.82	2.92
誘電正接	0.0215	0.0192	0.0200	0.0233

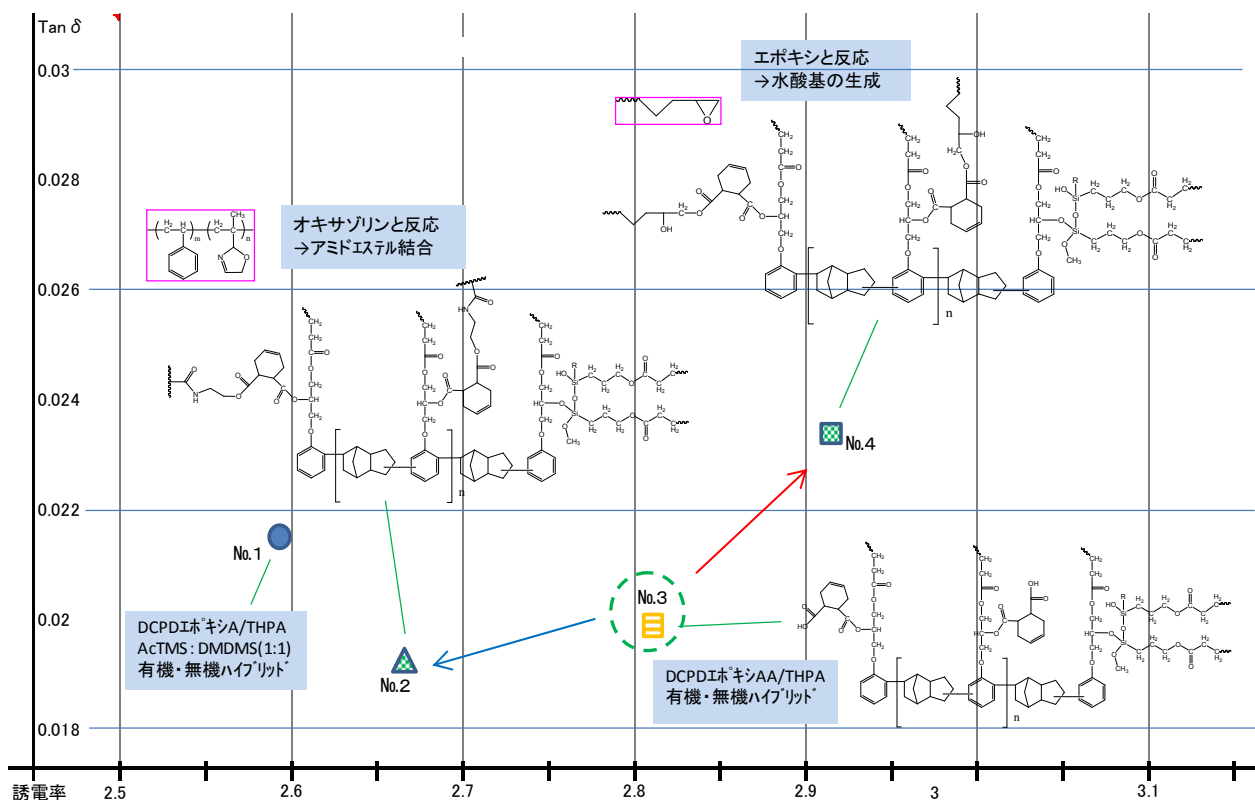


図 5.23 誘電率・誘電正接の比較

5.4.1 誘電特性の結果及び考察

前項の評価結果と同様に、No3 の DCPD のアクリレート酸無水物付加物の有機・無機ハイブリッド品にエポキシ樹脂を加えて硬化させたNo4 は、誘電率、誘電正接ともに高い値を示した。

No3 の組成物にオキサゾリン化合物である日本触媒製エポクロス RPS-1005 を加えたNo2 については、誘電率、誘電正接ともに低い値を示した。

疎水性の向上を目的に、有機・無機ハイブリッドユニットの半量にジメチルジメトキシシランを使用したNo1 は誘電正接値が上昇したが、今回の評価で最も低い誘電率を示した。

これは、カルボキシル基とエポキシ基の反応において、水酸基が生成するのに対し、オキサゾリンとの反応[7]ではアミドエステル結合となるため、低い誘電特性が得られたと考える。

5.5 結言

スチレン・マレイミド系の樹脂は、スクリーン印刷版の乳剤を膨潤させないような溶剤では溶解し難く、従来品への直接混合は分離が起きて難しかった。そこで、スチレン・マレイミド系の樹脂を変性してメインポリマーとして使用することを試みたところ、シクロヘキシルマレイミドをモノマーとして使用することにより、スクリーン印刷版を膨潤させ難い溶剤での樹脂合成に成功した。

エポキシ/シリコンハイブリッドポリマーは、ポリマー鎖の運動が抑制され、高弾性率を維持され、低膨張、耐熱性の向上が図れるとの報告[8]が多く存在するが、今回、熱硬化成分ではなく、光硬化成分であるアクリル基を導入したハイブリッド組成物において、高耐熱特性が得られたばかりでなく、市販のアクリルモノマーを上回る高い光硬化性が確認された。

その結果、アクリル化した場合に光硬化性が悪くメイン樹脂としての使用が困難と考えられていたナフタレン型エポキシ樹脂のアクリレートも、数百 mJ/cm^2 の光量で露光が可能となり、また、ノボラック型と比較し、はんだ耐熱性に劣るジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂については、エポキシとの組合せを上回る耐熱性を得ることが可能となった。これは、ゾル-ゲル法において、一部の反応基を残存させることにより、露光、現像後の加熱工程において、更に高架橋物となり、後から混合するエポキシ樹脂を使用しない、高感度、高耐熱の一液性アルカリ現像型ソルダーレジストを完成させることが出来たと考える。

また、低誘電特性を求める用途には、有機・無機ハイブリッド化した組成物に、オキサゾリン化合物を混合することにより、より低い誘電特性が得られることも確認された。

今後、ソルダーレジストとして要求される未評価項目についての評価、および組成物の保存安定性について検討を進める予定である。

5.6 参考文献

- [1]T. Iijima, S. Miura, W. Fukuda and M. Tomoi, “Effect of cross-link density on modification of epoxy resins by N-phenylmaleimide-styrene copolymers” *Eur. Polym. J* Vol.29, No.8, pp.1103-1113, 1993
- [2]中川啓次, 田中正幸, “マレイミド系共重合体の製造方法” 特願昭 57-122912
- [3]清水崇文, スチレン-*N*-置換マレイミド系交互共重合体による複合材マトリックス用エポキシ樹脂の強靱化, 平成 16 年度修士論文
- [4]依田愛子, 他 7 名, “ソルダーレジスト組成物およびプリント配線板”
Patent Publication number, WO2011125820 A1
- [5]中條善樹, “有機-無機ポリマーハイブリッドとマテリアルライフ” *Materials Life*, 11[2]47~53(Apr.1999)
- [6]竹内猛, 合田秀樹, 東野哲二, “電気絶縁用樹脂組成物, 電子材料用絶縁材およびその製造方法” 特開 2003-141933
- [7]オキサゾリン系反応性ポリマー “エポクロス” 日本触媒製品カタログ (2014.8.1 200)
- [8]A. Takahashi, Y. Satsu, A. Nagai, M. Umino, Y. Nakamura, *IEEE transaction on electronics packaging manufacturing*, 28, No. 2, 163-167 (2005)

第六章 総括及び今後の展望

6.1 総括

プリント配線板に部品をはんだ付けする際のブリッジ防止および回路の保護と絶縁性安定化のために、スクリーン印刷法または写真法によって有機被膜を形成する。これをソルダーレジストと呼び、据置型電気製品のように微小部品を搭載する必要のない基板については、印刷後すぐに硬化させるだけの印刷インキが生産性に優れている。

他方、スマートフォンを代表とする携帯端末の急速な普及、軽く小さくといった要求の高まりから搭載部品の小型化が進み、プリント配線板においても高密度実装のためのファインパターン化が不可欠になっている。そこで、現像型ソルダーレジストが、特に環境負荷低減への観点から希アルカリ水溶液で現像できることが好ましく、更に基板の焼却処理を行った際にダイオキシン発生可能性を無くすために、ノンハロゲン化や無溶剤化への取組みが重要な課題になっている。

本研究の目標値として、耐熱性はポリイミドのような長期耐熱性より、はんだ作業時に不具合が出ないような、高温、短時間の耐熱性を重視し、材料に対する要求条件として、感光基を持つ、耐熱基を持つ、水又は弱アルカリ可溶基を持つ事とした。感光基は、光硬化性の速いラジカル基を導入することとし、はんだ耐熱性については、耐熱骨格構造を導入し、架橋密度を大にする方向で検討した結果、一過程の成果物として、非接触露光方式で無溶剤化を達成するに至った。

しかしながら、プリント基板メーカーにおいて溶剤の使用は常態化しており、非接触露光方式による無溶剤化にはまだ時間がかかると考えられることから、既存の設備がそのまま使用できる接触露光方式のソルダーレジストでの評価を進めた結果、(1)ソルダーレジストの製造で分散工程を必要としない、(2)カルボキシル基含有樹脂とエポキシ樹脂の反応を用いた組成物以外の組成物、(3)作業性に優れる一液状態、(4)ハロゲン化物、RoHS 指令などの有害規制物質を含まない、(5)はんだ耐熱などの諸特性は従来のソルダーレジストと同等以上の目標を達成する有機・無機ハイブリット材料の開発に至った。

本論文は6章から構成されており、各章の概要を以下に示す。

第一章 序論

序論では、プリント配線板用ソルダーレジストの技術動向と要求される諸特性について述べ、レジストパターン形成方法の違いとその硬化システムについて(1)スクリーン印刷用熱硬化型ソルダーレジスト、(2)スクリーン印刷用紫外線硬化型ソルダーレジスト、(3)現像型ソルダーレジストを例に取り説明した。

第二章 非接触露光方式ソルダーレジストの開発

レジスト面にフィルムを接触させて露光する方式と異なり、非接触露光方式においては、レジスト表面には酸素が存在し、ラジカル重合は酸素による重合阻害を起こすことが知られている。そこで、カルボキシル基を含む液状樹脂組成物の硬化性について、有効な光重合開始剤の組み合わせを調査するため、無水フタル酸に2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたモノマーを用い、表面および内部硬化性について確認した。

次に、種々のアルカリ可溶感光性モノマー、樹脂の合成を行い、非接触露光方式ソルダーレ

ジストの要求に合致した樹脂の選定を行った。その中で最良だった樹脂は、液状のフェノールノボラックエポキシ樹脂をアクリル化して光硬化可能とし、更に酸無水物を付加する事によりアルカリ可溶にした樹脂であり、実際にソルダーレジスト組成物を作製し評価を行った。また、希アルカリに溶解するような耐薬品性の悪い樹脂の塗膜物性を向上させるため、特徴あるエポキシ樹脂 3 種を評価した。混合されたエポキシ樹脂は、現像後に後加熱を行うことにより、カルボキシル基とエポキシ基を反応させ、260℃で 30 秒のはんだ耐熱性を有する材料を完成させるに至った。

有機溶剤を使用せず、スクリーン印刷で塗布可能な粘度まで希釈するため反応性希釈剤として、ジシクロペンタジエン骨格のエポキシ樹脂の希釈効果が高く、同印刷条件で膜厚を薄くできることから、解像性についても良好な結果が得られた。

第三章 接触露光方式ソルダーレジストの開発

投影露光装置は、接触露光装置に比べ、まだ高価であり、プリント基板業界での普及には時間がかかると予想されるため、既存の設備をそのまま使用できる接触露光方式のソルダーレジストで次に評価を進めることとした。そこで、特徴ある 3 種の固形エポキシ樹脂を基本骨格としたアルカリ可溶感光性樹脂を合成し、更に後から加えるエポキシ樹脂も同種類の物を組合せ、その諸特性を確認した。樹脂の合成に関して、ノボラック型とジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂については、アクリル化、酸無水物付加反応は比較的穏やかであったが、ナフタレン型については反応が早く短時間での合成が可能だった。

熱分析の結果では、ジシクロペンタジエン型については弾性率が高く、硬度的にも低い柔らかい塗膜となったが、簡易的な可とう性評価においてノボラック型より劣る結果となった。逆にナフタレン型については、弾性率が低く、T_g も高い結果が得られたが、光硬化性が著しく悪く、今回評価した中では、ノボラック型エポキシを使用して試作した塗膜特性バランスが最も良く、一般的ソルダーレジストの要求特性に最も合致することが再確認された。

第四章 接触露光方式ソルダーレジストのプリント配線基板への適用

試作したソルダーレジストがプリント配線板の実際の製造工程に合致するかどうかの検証実験を行った。

ソルダーレジストを基板に塗布後の熱風循環式乾燥炉による適正乾燥条件の確認、現像液温度と現像スピード、現像液濃度と現像スピードの関係、現像液中のインキ溶解量と現像スピードの関係などについての実験を行い、実際の製造ラインにおいても十分な管理幅を有する事が確認された。また、使用済のアルカリ現像液の廃液処理方法について検討、評価を行い、凝集剤を使用した中和処理で容易に分離できることを確認した。

第五章 接触露光方式ソルダーレジストインキの高機能化の検討

スチレンマレイミド系樹脂の応用展開、有機・無機ハイブリッド材料を用いたソルダーレジストの検討を行った。

最初スチレンマレイミド樹脂の添加による評価を行ったが、スクリーン印刷用に使用される溶剤には溶解せず、次にスチレンマレイミド樹脂を骨格としたアルカリ可溶、感光性材料の合成を行ったが、同様に溶解性が悪く、組成物中で分離を起こした。更に実験を進める

中で、フェニルマレイミドをシクロヘキシルマレイミドに変更することによりエステル系溶剤に溶解する事を見出し、乳剤を用いたスクリーン印刷版を使用する場合、シクロヘキシルマレイミドのを使用でこの問題を解決した。

また、有機・無機ハイブリッド材料については、シラノール基の他、反応基としてエポキシ基、アクリル基を有するシランカップリグ剤を評価した結果、アクリル基を含有する材料が最も顕著に粘弾性に影響を与えたことから、エポキシ樹脂を使用しない組成物の検討を行った。その結果、第三章で耐熱性の不足したジシクロペンタジエン系の樹脂の耐熱性が大幅に向上した他、光硬化が著しく悪いナフタレン骨格のエポキシアクリレートの光硬化性も大幅に向上する事が確認され、スチレン・シクロヘキシルマレイミド・無水マレイン酸の共重合物に、ヒドロキシエチルアクリレートを反応させた樹脂と組み合わせることにより、更に高い T_g を示すソルダーレジスト組成物が出来ることを見出した。

第六章 総括及び今後の展開

本研究で得られた結果及び成果を整理し、総括した。そして、本技術の今後の展望について述べた。世界のプリント配線板製造メーカーの多くは、第三章で述べたアルカリ現像型ソルダーを有機溶剤で塗布可能な粘度まで希釈して使用しており、近年ドライフィルム型のソルダーレジストを使用して作業環境の改善された事例はあるが、投影露光装置は接触露光装置に比べ高価なため、基板業界においては、まだ無溶剤化への移行には時間がかかるものと思われる。

現在、最も広く一般的に使用されているソルダーレジストは、第三章、四章に記載したような熱硬化成分にエポキシ樹脂を使用したものになる。今回、エポキシ樹脂を使用しない接触露光型ソルダーレジストの研究を行い、低誘電率化など良好な結果が得られた。今後、既存の量産設備の使用できる接触露光方式の材料に重点を置いて、更なる材料特性の向上、低コスト化を行い、状況に応じて無溶剤型への応用展開について研究開発を進める。

6.2 本技術の今後の展望

感光性樹脂にノボラック型エポキシのアクリレートの酸無水物付加物を用い、エポキシ樹脂を混合して使用する液状のアルカリ現像型ソルダーレジストが使用されてから 30 年が経過した今もなお、基本的に同系統の材料が使用されている。

その間、作業性の改善策として、一液性のソルダーレジストも採用された経緯もあるが、使用用途を広げるには至らず、市場から消えていった。今回の本研究は、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ樹脂との反応によりソルダーレジストとしての特性を満足させる従来技術の構築背景から、新たな熱硬化反応での材料研究を行った。

今後、ソルダーレジストという型にはまった材料、加工方式に拘らず、プリント配線板製造工法も含め電子材料がどうあるべきか考えながら、材料開発を行っていく必要がある。

今回、簡単ではあるが、ソルダーレジストにかかわる過去の状況から纏めさせて頂いたため、今後同様の樹脂合成から材料開発に携わる方々の一助になれば幸いである。

研究業績

査読付き論文

- (1) Shoji Inagaki, Toshiyuki Oyama, “Material properties and evaluation results for novel liquid non-solvent type alkaline-developable solder resists”, *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, to be submitted. (フルペーパー)
- (2) 稲垣昇司, 大山俊幸, “有機無機ハイブリット型アルカリ現像ソルダーレジスト材料の開発”, ネットワークポリマー, in preparation. (フルペーパー)

書籍・解説記事関係

- (1) 吉野篤, 稲垣昇司, “ソルダーレジスト” 電子技術, Vol.27, No.7, p.111-116, 1985
- (2) 稲垣昇司, “レジストインキ” 電子材料, 24(10), 30-34, 1985
- (3) 山田辰一, 稲垣昇司, “ビルドアッププロセス用層間絶縁材料” SHM 会誌/エレクトロニクス実装技術協会 Vol.13, No.2 p.11-16, 1997
- (4) 稲垣昇司, “ソルダーレジストの構成と要求特性” 日本ゴム協会誌, 79(8), 406-412, 2006

セミナー・講演会口頭発表

- (1) 稲垣昇司, “液状フォトレジストによる微細パターン形成技術,” 高密度プリント基板における微細パターンの形成技術と信頼性向上策, 技術情報センター, 1987
- (2) 稲垣昇司, “軟・硬板之防焊材料及 Build-Up 絶縁樹脂之応用紹介, 財団法人 自強工業科学基金社 (台湾) 2002
- (3) 稲垣昇司, “ソルダーレジストインキの鉛フリー・ハロゲンフリー対応技術” 溶接学会, 第 71 回マイクロ接合研究委員会, 2003
- (4) 稲垣昇司, “多様化するプリント基板用ソルダーレジスト” LED とめっき技術・めっき以外の成膜技術, 表面技術協会, 将来めっき技術検討部会, 第 5 回例会, 2011

成立特許

- (1) 釜菴裕一, 稲垣昇司, “レジストインキ組成物” 特許第 1799319 号
- (2) Y. Kamayachi, S. Inagaki, “Resist Ink Composition”, U.S. Patent: 5009982
- (3) Y. Kamayachi, S. Inagaki, “Resist Ink Composition”, U.K. Patent: 2175908
- (4) Y. Kamayachi, S. Inagaki, “Resist Ink Composition”, Hong Kong Patent : 76OF1990
- (5) Y. Kamayachi, S. Inagaki, “Resist Ink Composition”, Singapore Patent : 733/89
- (6) Y. Kamayachi, S. Inagaki, “Composition d'encre de photoresist liquid photodurcissable”, France Patent : 860551
- (7) Y. Kamayachi, S. Inagaki, “Resist farben zusammen setzung”, Deutsches Patentamt : 3613107
- (8) 釜菴裕一, 稲垣昇司, “ソルダーレジストパターン形成方法” 特許第 2043754 号
- (9) 釜菴裕一, 沢崎賢二, 鈴木守夫, 稲垣昇司, “感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターン形成方法” 特許 2133267 号
- (10) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Photosensitive thermosetting

- resin composition and method of forming solder resist pattern by use thereof ”
European patent (U.K. France, Switzerland, Italy) : 323563
- (11) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Lichtempfindliche wärmehärtbare Harzzusammensetzung und Methode zur Herstellung von Lötstoppmasken damit”,
Deutsches Patentamt : 3885260.08
- (12) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Lichtempfindliche wärmehärtbare Harzzusammensetzung und Methode zur Herstellung von Lötstoppmasken damit”,
Austrias Patentamt : E965523
- (13) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Photosensitive thermosetting resin composition and method of forming solder resist pattern by use thereof ”
U.S. Patent: 4943516
- (14) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Photosensitive thermosetting resin composition and method of forming solder resist pattern by use thereof ”
Canada Patent : 13311711
- (15) 釜菴裕一, 沢崎賢二, 鈴木守夫, 稲垣昇司, “光敏熱固性樹脂組合物”China : 88-108283,
- (16) 가마야치 유이치, 사와자키 겐지, 스즈키 모리오, 이나가키 쇼지, “ 감광성 열경화성 수지 조성물 및 그를 이용한 솔더 레지스트 패턴 형성방법 ”, Korea Patent : 49498 号
- (17) 釜菴裕一, 沢崎賢二, 鈴木守夫, 稲垣昇司, “光敏性熱固樹脂組合物以及籍使用彼來形成抗焊劑罩層之法”, Taiwan Patent : 41141
- (18) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Photosensitive thermosetting resin composition and method of forming solder resist pattern by use thereof ”
Hong Kong:104400F1995
- (19) Y. Kamayachi, K. Sawazaki, M. Suzuki, S. Inagaki, “Photosensitive thermosetting resin composition and method of forming solder resist pattern by use thereof ”
Singapore : 9591012-2
- (20) 釜菴裕一, 沢崎賢二, 鈴木守夫, 稲垣昇司, “感光性熱硬化性樹脂組成物”
特許第 2707495 号
- (21) 釜菴裕一, 沢崎賢二, 鈴木守夫, 稲垣昇司, “採用光敏熱固性樹脂組合物形成耐焊錫圖案的方法”
China Patent : 93-103607
- (22) 稲垣昇司, 竹原栄治, “銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物とこれを用いた多層プリント配線板の製造方法” 特許第 3084352 号
- (23) S. Inagaki, E. Takehara, “ Insulating Resin Composition for Build-up by Copper Foil Lamination and Method for Production of Multilayer Printed Circuit Board using the Composition”, U. S. Patent 5,837,155
- (24) 稲垣昇司, 竹原栄治, “銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物”
特許第 3217776 号

表彰歴

- (1) 公益社団法人 発明協会 平成 16 年度地方発明表彰 東京支部長賞
「現像型ソルダーレジストインキ組成物」

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始変わらぬ懇切な御指導と御鞭撻を賜りました横浜国立大学大学院 大山俊幸教授に深謝申し上げます。

また、本論文の審査にあたり、ご多忙中にもかかわらず適切な御指導を賜りました横浜国立大学 榊原和久教授、羽深等教授、湊盟准教授ならびに高橋昭雄教授に心より感謝申し上げます。

本研究を実施する機会を与えていただきました太陽ホールディングス株式会社 佐藤英志社長、多大なご助言をいただきました横浜国立大学安心・安全の科学研究教育センター 高橋昭雄教授、太陽ホールディングス株式会社 三輪崇夫執行役員、宇敷滋氏、高橋・大山高分子化学研究室の卒業生でもある株式会社東芝 八甫谷明彦氏に感謝申し上げます。

さらに本研究の解析に多大なご協力をいただいた太陽ホールディングス株式会社 研究部 スタッフ、太陽インキ製造 技術開発部総合解析スタッフの方々、本研究室の学生諸氏に御礼申し上げます。

2015 年 9 月 稲垣昇司

本論文内における用語説明

日刊工業新聞社「表面実装技術」編集部編の SMT キーワード集、および日本電子回路工業会 (JPCA) のプリント回路用語、太陽インキ製造(株)の HP 用語集より一部抜粋
あ行

IPC The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits の略称で、米国のプリント回路についての業界団体。多くの委員会を持ち、講演会、セミナーなどを開催するとともに、プリント回路および実装に関する規格を制定している。これらの規格は米国の連邦規格 (ANSI)、軍用規格 (MIL) に採用されている。会員は米国内だけでなく、欧州、東南アジア、日本などの企業も参加している。

アルカリ現像型ソルダーレジスト (Alkaline Developable Solder Resist Ink) 現像型ソルダーレジストのうち、アルカリ性水溶液を現像液とするもの。他の現像型 (溶剤現像型など) に比べて環境負荷が少ない。

アンダーフィル ベアチップをパッケージ基板等へ実装後に、強度と絶縁信頼性の向上を目的としてチップと基板の間隙に注入封止する補強材料。

エッチング (Etching) 導体パターンを作成する場合に、絶縁基板上の導体の不要部分を化学的、あるいは電気化学的に除去する処理を指す。

か行

カーテンコート 低粘度のレジストインキをカーテン状に落下させ、その中に基板を通過させることによって基板全面にレジストインキを塗布する方法。

カバーレイ フレキシブル配線板にのみ用いられる絶縁性の保護膜です。ソルダーレジストと同様に接続に必要な回路を選択的に露出させたり、それ以外の回路をほこりや水分から保護する働きがあります。一般的にはフィルム状のものをカバーレイフィルムといい、液状のものをカバーレイインキまたはオーバーコートといいます。

現像型ソルダーレジスト (LPI : Liquid Photo Imageable) プリント配線板に微細な回路パターンを形成するため、回路パターンが作られたネガフィルムをプリント配線板に露光現像することにより微細な回路パターンを形成することが可能なレジストインキ。

QFP (Quad Flat Package) 表面実装に使われる部品の形状の一種、QFP は 4 方向にリードの出た扁平なパッケージである。リードの形状はかもめの翼に似ていることから “Gull Wing” と呼ばれている。

さ行

スキージ (Squeegee) スキージはゴムまたは金属の板で、マスク上に押しつけて走行し、インキを開口部へ押し出し、基板上に印刷する。良好な印刷を得るには、形状、材質、硬度、取付け角度、速度、印圧 (マスクへの押し付け力) などの選定が重要である。ウレタンゴムが通常利用される。

スクリーン印刷 (Screen Print) 繊維で織った布地 (スクリーン) を基板上にあてがいスク

リーン上に乗せたレジストインキをスキージと呼ばれるゴム板で加圧することにより透過印刷する方法。

スプレーコート (Spray Coat) 塗布に適した粘度に調整されたレジストインキを、スプレーガンにて霧化し基板に吹き付け皮膜を得る方法で、エアレススプレー、エアスプレー、ベル型スプレーなどがある。

スルーホール (Through Hole) 電気絶縁性材料にドリル加工により貫通穴を形成して、銅めっきにより上下の導体間の導通を可能とした穴を指します。スルーホールは、導体間の相互接続と、部品リード線を挿入してはんだ付けなどで部品を固定する役割を果たします。

スルホールランド スルホールの周囲にあって、内外層回路の信号線が確実にスルホール接続して、電気信号が伝わるよう設置される。また外層にあっては、部品実装のはんだ付け性向上のための役割もある。層間での電気接続用だけの機能として、ランドレス仕様も使われている。

ソルダーレジスト プリント配線板上の特定領域に施す耐熱性被覆材料で、はんだ付け作業の際にこの部分にはんだがつかないようにするレジスト。

CSP (Chip Size Package/Chip Scale Package) チップとサイズが同等か少し大きなパッケージの総称。

た行

多層プリント配線板 (Multilayer Printed Wiring Board) 3層以上の導体層の間に絶縁層を置いて一体化したプリント基板で、任意の導体層相互および実装する電気部品の端子と任意の導体層との接続ができるものをいう。

銅張積層板 絶縁材料となる樹脂、強度を保持するための基材、および導体を含浸させ、指定の厚さに重ね、銅箔とともに加熱、加圧して固化、積層したものをいう。樹脂としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂、その他の樹脂、基材としては紙フェノール材、めっきスルホール両面板、多層板にはガラスエポキシ材が多く用いられている。

ツームストーン (マンハッタン) 現象 小型のチップ積層セラミックコンデンサーやチップ抵抗器などが、リフローはんだ付けされるさいに、融けたはんだの表面張力によってチップ部品の電極が一方向に引っ張られて片側のランドに立ち上がってしまう現象。

液晶ドライバ IC 液晶パネルの各表示セルに電圧を与え駆動させる回路または IC。

な行

熱硬化型ソルダーレジスト (Thermally Curable Solder Resist Ink) 熱を加えることにより硬化するタイプのソルダーレジスト。

ネガ型・ポジ型レジスト ネガ型は、光重合型樹脂を、ポジ型は光分解型樹脂をそれぞれレジストとしている。

熱風リフロー炉 従来の近赤外炉と比較して直接加熱ではなく雰囲気炉のため、部品の色や熱容量によって温度バラツキが非常に少ないリフロー炉である。小型、薄型 IC など、リフロー温度の厳密なコントロールが必要な部品に有効なため急速に伸びている。

は行

ハロゲンフリー インキ中にダイオキシン発生の原因となる塩素や臭素などのハロゲンを含まない（塩素、臭素各 900ppm 以下、トータル 1,500ppm 以下：JPCA ES01-2003）もの。

パッケージ基板（モジュール基板） パソコンの CPU、メモリーといった半導体を実装するための中間板（インターポーザ）の役割をはたすプリント配線板の一種。

ビルドアップ基板（Build Up Baseboard） コア基板（ベース基板）に導体層と絶縁層を交互に積層して作った高密度プリント配線板のこと。

ビルドアップ工法（Build Up Method） コア基板（ベース基板）に絶縁層と導体層を交互に積層して、レーザーなどでドリル穴加工を行い、高密度プリント配線板を製造する工法。

プラスチックパッケージ パッケージ（モジュール）のうち基材部分がガラスエポキシなどのプラスチックからなるもの。

フラックス Flux 化学的及び物理的に活性のある化合物で、それが加熱されたとき、微少な表面酸化物その他の表面皮膜を除去し、溶融はんだにより基板金属表面のぬれを促進させる。それは又ははんだ付け作業中の再酸化から表面を保護する。

ピン挿入実装方式 部品の実装には旧くから用いられている方法で、電子部品のリードピンをプリント配線板の部品穴に挿入し、ランドまたはめっきスルホールにはんだ付けをする方法、部品、デバイスの小型化、高集積化により、この方式では外形が大きくなり性能の低下となり、表面実装方式へと移行している。しかし、DIP、Pin Grid Array などピン挿入方式による部品も未だ多く採用されている。

プリント配線板 PWB（Printed Wiring Board） 絶縁基板上に、導電性の配線パターンをめっきやエッチングなどの化学的手法もしくは、導電性ペーストによって配線を形成した板のこと。

フラックス フラックスは、はんだ表面の酸化膜除去能力を持つため、はんだ付け作業には必要不可欠である。しかし一方では、フラックス残渣による基板への悪影響や、フロンレス対策といった問題が山積しており、現在、RMA タイプのフラックスと N₂ リフローによる無洗浄化の動きが活発化している。

フリップチップ実装 半導体のベアチップ（裸の素子）の入出力端子に、微小径の金属ボール（一般的にはんだを用いてそれをはんだバンプという）を設け、チップを裏返し（フェイスダウン）にしてプリント基板側の入出力端子に一括接合する実装方式。

プリント回路板（PCB） Printed circuit board 共通の基板の上に所定の位置に配置された、点と点を結ぶ配線とプリント部品の双方を備えたプリント板

プリント配線板（PWB） Printed wiring board 共通の基板の上に所定の位置に配置された、点と点を結ぶ配線を備えたプリント板。ただしプリント部品は含まないもの

プリント板（PB） Printed board 完全にでき上がったプリント回路及びプリント配線構造体を指す一般用語（この中には、リジッド、フレキシブル、及びリジッドフレックス基板を用い

た、片面板、両面板、及び多層板が含まれる)。

フレキシブル基板 (Flexible Printed Wiring Board) ポリエステルやポリイミドフィルムに銅箔を接着した柔軟性・屈曲性を持たせた基板のこと。

ボールグリッドアレイ BGA (Ball Grid Array) 高密度実装を可能にする IC パッケージ。パッケージの裏面にプリント配線板との接続端子として、格子状に、はんだボールを配列した表面実装タイプのパッケージ。

ま行

マザーボード (Motherboard) 電子機器に内蔵され、LSI・抵抗・コンデンサーなどをひとつの基板上にまとめて搭載するプリント配線板。

や行

UV 硬化型ソルダーレジスト (UV Curable Solder Resist) UV 光線 (紫外線) により硬化するタイプのソルダーレジスト。

ら行

リジッド基板 硬い材質の絶縁基板を使用したプリント配線板。

RoHS 指令 (Restriction of Hazardous Substances) 電気電子機器に含まれる有害物質の使用制限に関する指令で、欧州連合 (EU) により 2006 年 7 月に施行され、以降、欧州で販売する電気電子機器は鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBB (ポリ臭素化ビフェニール)、PBDE (ポリ臭素化ジフェニルエーテル) を含んではいけない。